

Diplomová práce

**Vliv nanotrubiček na vybrané fyzikální vlastnosti  
gumárenských směsí**

**Influence of nanotubes on chosen physical  
properties of rubber blends**

Jméno autora: Bc. Kateřina Mančíková

Rok odevzdání: 2021

## **Poděkování**

Ráda bych poděkovala prof. RNDr. Pavlovi Košťalovi, Ph.D. za pomoc, schovívavost a cenné rady při psaní mé diplomové práce. Také bych chtěla poděkovat Ing. Pavlovi Mančíkovi, Ph.D. za pomoc a ochotu. Všem zmíněným a také své rodině děkuji za velikou podporu, která pro mě v poslední době byla velmi důležitá.

## Abstrakt

Práce se zabývá nanotechnologiemi, alotropiemi uhlíku, charakterizuje polymery a také gumárenské směsi. V rámci alotropií uhlíku se práce zaměřuje na charakterizaci vlastností uhlíkových nanotrubiček, jejich strukturou, přípravou a využitím. Dále je popsáno složení gumárenských směsí, tedy jednotlivé složky používané do gumárenských směsí včetně přírodního a syntetického kaučuku. V experimentální části práce je popsáno složení zkoumané směsi a způsob její přípravy. Dále je popsáno chování gumárenské směsi s uhlíkatými plnivý během procesu míchání a disperze uhlíkatých plniv do matrice gumy. V rámci teorie experimentu je charakterizovaná střídavá a jednosměrná elektrická vodivost. Dále jsou diskutována naměřená data tepelných vlastností a střídavá elektrické vodivosti pro jednostěnné uhlíkaté nanotrubičky a jednosměrné elektrické vodivosti pro víceštěnné uhlíkaté nanotrubičky. Za účelem zhodnocení homogenity byly elektrické vlastnosti zkoumány ve dvou místech vzorku.

**Klíčová slova:** Uhlíkové nanotrubičky; polymery; gumárenské směsi; disperze; elektrická vodivost

## Abstract

The diploma thesis deals with nanotechnologies, carbon allotropy, characterizes polymers and rubber compounds. Within carbon allotropies, the thesis is focused on the characterization of the properties of carbon nanotubes, their structure, preparation and use. Furthermore, the composition of rubber compounds is discussed, especially individual components used in rubber compounds, including natural and synthetic rubber. The experimental part of the thesis describes the composition of the investigated mixture and the method of preparation of said mixture. Next, the behavior of the rubber compound with carbon fillers during the process of mixing and dispersing the carbon fillers is studied. Within the theory of the experiment, alternating and direct electrical conductivity are characterized. The measured data of thermal properties and alternating electrical conductivity for single-walled carbon nanotubes and direct electrical conductivity for multi-walled carbon nanotubes are also described. In order to evaluate the homogeneity, the electrical properties were examined in two places of the sample.

**Key words:** Carbon Nanotubes; Polymers; Rubber Compounds; Dispersion; Electric Conductivity

## OBSAH

<b>1</b>	<b>ÚVOD.....</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>TEORETICKÁ ČÁST.....</b>	<b>4</b>
2.1	Nanomateriály.....	4
2.1.1	Historie.....	4
2.1.2	Aplikace .....	5
2.1.3	Zdravotní rizika .....	5
2.2	Modifikace uhlíku.....	6
2.2.1	Diamant .....	6
2.2.2	Grafit .....	7
2.3	Grafen .....	7
2.3.1	Struktura.....	7
2.3.2	Vlastnosti a aplikace.....	8
2.3.3	Historie.....	8
2.4	Fullereny .....	9
2.4.1	Struktura.....	9
2.4.2	Vlastnosti a aplikace.....	10
2.4.3	Historie.....	10
2.5	Uhlíkové nanotrubičky .....	11
2.5.1	Struktura SWCNT a MWCNT.....	11
2.5.2	Struktura <i>armchair</i> , <i>chiral</i> a <i>zigzak</i> .....	12
2.5.3	Příprava .....	13
2.5.4	Vlastnosti.....	15
2.5.5	Aplikace .....	16
2.6	Polymery.....	17
2.6.1	Struktura.....	19
2.6.2	Syntéza polymerů.....	22
2.6.3	Aplikace .....	22
2.6.4	Historie.....	23
2.7	Gumárenské směsi .....	24
2.8	Kaučuk.....	25
2.8.1	Přírodní kaučuk .....	25

2.8.2	Syntetický kaučuk .....	26
2.8.3	Vulkanizace .....	29
2.8.4	Plniva do kaučukových směsí .....	30
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....</b>	<b>31</b>
3.1	Použité chemikálie .....	31
3.2	Postup přípravy gumárenské směsi.....	31
3.3	Disperze uhlíkových materiálů během procesu míchání .....	33
3.4	Střídavá elektrická vodivost.....	35
3.5	Jednosměrná elektrická vodivost .....	38
3.6	Tepelné parametry .....	41
3.7	Elektrické vlastnosti.....	42
3.7.1	Střídavá elektrická vodivost .....	42
3.7.2	Jednosměrná elektrická vodivost .....	48
<b>4</b>	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>51</b>
<b>5</b>	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....</b>	<b>52</b>
<b>6</b>	<b>SEZNAM POUŽITÝCH OBRÁZKŮ A TABULEK.....</b>	<b>58</b>
6.1	Obrázky.....	58
6.2	Tabulky .....	60
<b>7</b>	<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK .....</b>	<b>61</b>
7.1	Symoly .....	61
7.2	Zkratky .....	62

# 1 Úvod

Gumárenské směsi jsou různé směsi kaučuků, kaučuku s jinými polymery nebo kompozity tvořené kaučukem či polymery vyztužené různými plnivy. Jedním z těchto plniv mohou být také uhlíkové nanotrubic. Elastomerní materiály, mezi které se řadí kaučuky, jsou široce využívané materiály díky své nízké hmotnosti, flexibilitě a přijatelné zpracovatelnosti, avšak jejich nízká pevnost omezuje jejich použitelnost. Přidáním plniv, konkrétně nanočástic, může dojít ke změně magnetických, optických, elektrických, tepelných, mechanických a dalších vlastností. Kompozity na bázi polymerů tímto usnadňují a rozšiřují použitelnost gumy v různých odvětvích průmyslu.

Směsi se připravují mícháním, během něhož dochází k zabudování dvou a více typů složek. Jedná se o užitečný a odzkoušený způsob přípravy těchto materiálů, jelikož výsledný produkt vykazuje lepší vlastnosti ve srovnání s vlastnostmi jednotlivých složek. Během míchání je samozřejmě třeba dosáhnout co největší homogenity výsledného materiálu. Vlastnosti výsledného produktu také závisí na disperzi plniva a chemické interakci mezi složkami během míchání.

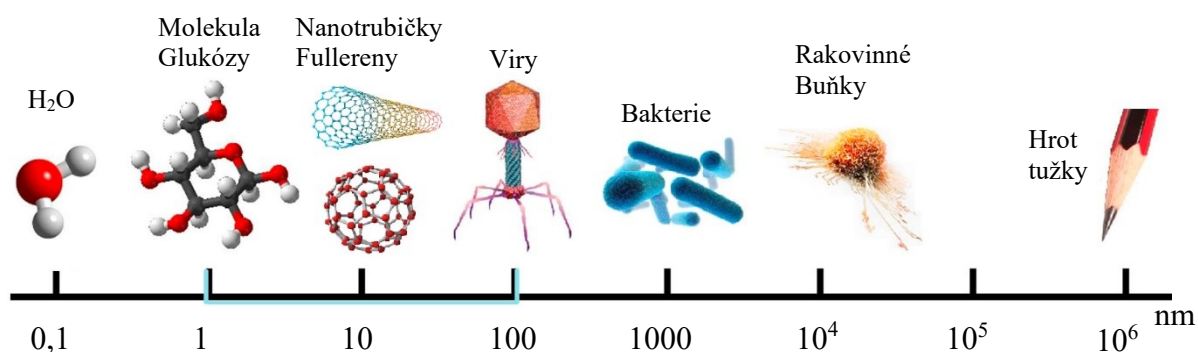
Mezi nejznámější uhlíkatá plniva patří saze, uhlíková nanovlákná, grafit, fullereny a uhlíkové nanotrubic. Díky jedinečným mechanickým, chemickým, optickým a elektrickým vlastnostem je na nanotrubic jako plniva do gumárenských směsí cílena velká pozornost. Jedná se o výztužná plniva, která výrazně vylepšují vlastnosti kompozitu, tedy odolnost proti otěru a tvrdost, zvyšují také vodivost kompozitu [1].

V rámci práce byly pozorovány tepelné a elektrické parametry a zhodnocena homogenita připravené gumárenské směsi přírodního kaučuku s uhlíkovými nanotubicemi.

## 2 Teoretická část

### 2.1 Nanomateriály

Nanomateriály jsou spojovány s rozměry v rozmezí 1 až 100 nm (Obr. 2.1-1). Podmínkou je, že alespoň jeden z rozměrů struktury by měl odpovídat těmto parametrům. Díky malým rozměrům mají jedinečné elektrické, optické, magnetické i tepelné vlastnosti, a proto jsou tyto materiály velmi specifické a inovativní. Tyto vlastnosti závisí na jejich složení, struktuře, velikosti a postupu přípravy [2,3].



Obr. 2.1-1 Měřítka nano- rozměrů (převzato a upraveno z [4])

#### 2.1.1 Historie

Jedním z prvních objevů v oblasti nanomateriálů a nanotechnologií jsou tzv. Lykurgovy poháry (Obr. 2.1-2), které byly vyrobeny v Římě ve 4. století. Ve skle pohárů se nacházejí nanočástice ze slitiny zlata a stříbra v poměru 3:7, technologie jejich výroby ale není známa.



Obr. 2.1-2 Lykurgovy poháry [6]

Ve starověku byly k obarvení skla používány i prášky například ze zinku, kadmia, selenu a síry. Ve středověku skláři ke glazování keramiky používali směs mědi, stříbra, okru, jílů a octa. První vědomě připravené částice byly vyrobeny Michaelem Faradayem roku 1857, a sice koloidní zlato získané redukcí vodného roztoku tetrachlorozlatitanu. Prvním vědcem a průkopníkem v této oblasti byl Richard Phillips Feynman, který svou vizi budoucího využití

nanomateriálů popsal na přednášce „There's Plenty of Room at the Bottom“ roku 1959. Pojem „nanotechnologie“ zavedl japonský vědec Norio Tamaguči až v roce 1974. V současné době je výzkum a vývoj nanotechnologií na vzestupu, protože je možné pozorovat jejich vlastnosti a strukturu pomocí dostupných zařízení, mikroskopů a spektrometrů [2,3,5,6].

### **2.1.2 Aplikace**

Příkladem použití nanomateriálů jsou uhlíkové nanotrubičky, které jsou velmi flexibilní a pevné. Používají se v kompozitech a polymerech k posílení struktury, a také ke zvýšení přenosu tepla a elektrické vodivosti materiálu. Dále se dají nanomateriály využívat i při heterokatalýze, která probíhá na povrchu pevného katalyzátoru. Například nanočástice oxidu ceriitého se ve velmi malých koncentracích přidávají do motorové nafty a biopaliv. Při spalování nafta není zcela oxidována a emitují se jemné částice uhlíku, oxidu uhelnatého a paliva. Oxid ceriitý zajišťuje, že je palivo spáleno na oxid uhličitý a vodu, což vede k menšímu znečištění a lepší účinnosti. Významným materiálem v oblasti fotokatalýzy je oxid titaničitý, resp. nanodisperzní částice krystalické anatasové modifikace, které se využívají do „samočisticích“ nátěrových hmot. Rutil se využívá jako tzv. titanová běloba k obarvení potravin, kosmetiky, nátěrů a papírů. V medicíně lze zase využívat nanočástice zlata pro zničení rakovinných buněk nebo nanočástice oxidu železitého jako kontrastní látky při zobrazování magnetickou rezonancí. Další, převážně sférické částice kvůli vysokému měrnému povrchu a povrchové reaktivitě, lze využívat k rozkladu bojových látek, jako například yperit, sarin a soman [7,8].

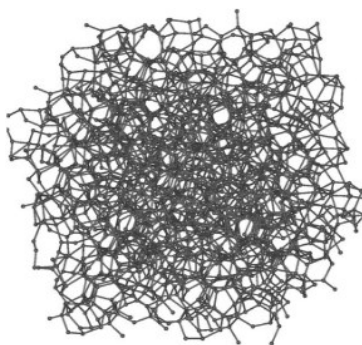
### **2.1.3 Zdravotní rizika**

S vývojem nanomateriálů a při práci s nimi je třeba vzít v úvahu také nová zdravotní rizika. Z výzkumu vyplývá, že nejvíce vystaveným orgánem jsou plíce, jelikož dochází k inhalaci nanočástic. Z plic se poté nanočástice mohou v menší míře (asi 2-3x méně než do plic) dostat do dalších orgánů. Částice větší než 10  $\mu\text{m}$  jsou zachyceny nosní sliznicí, menší částice ale postupují dále do průdušek a do plicních sklípků. Výsledkem mohou být záněty, plicní fibróza, rakovina, nebo také problémy s kardiovaskulárním systémem (srdeční arytmie, infarkt myokardu, mozková mrtvice). Vzniklé problémy a nemoci vyplývající z expozice závisí na typu nanočástic, tedy na jejich struktuře, velikosti, složení, a koncentraci, a také na době expozice [9].



## 2.2 Modifikace uhlíku

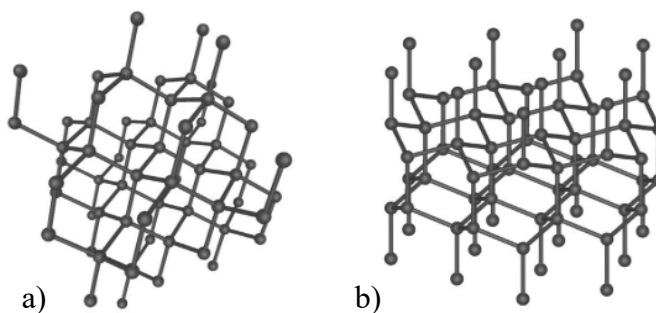
Mezi alotropické modifikace uhlíku patří amorfní uhlík, grafit, diamant, grafen, fullereny a uhlíkové nanotrubičky. Amorfní uhlík, také označován jako saze, je významná surovina pro výrobu především technické pryže. Je tvořen primární částicí na jejíž povrchu jsou paralelně uspořádány atomy uhlíku do amorfních šestičlenných cyklů, které jsou promíchány s grafitickými strukturami (Obr. 2.2-1) [10,11].



**Obr. 2.2-1** Struktura amorfního uhlíku (převzato a upraveno z [10])

### 2.2.1 Diamant

Diamant je nejtvrdší přírodní minerál (dle Mohsovy stupnice tvrdosti představuje hodnotu 10) vyskytující se v krychlové soustavě, ve které jsou atomy uhlíku spojeny silnou kovalentní vazbou. Tvrdost diamantu je způsobena stabilní sítí čtyřtětů tvořených atomy uhlíku spojených v trojrozměrnou strukturu šestičlenných uhlíkových kruhů s křeslovou konformací. Známý je průzračný a lesklý, ale může být zabarven i příměsemi. Při zahřívání nad 1500 °C se bez přístupu vzduchu mění na grafit. Za vysokého tlaku rozpuštěním grafitu v tavenině železa lze vyrobit také umělé diamanty. Využívají se mimo šperkařství i pro optické aplikace nebo jako brusný či leštící materiál. Lze jej využít v polovodičovém průmyslu pro výrobu PN přechodu UV LED diod. Lonsdaleit vzniká při dopadu meteoritů obsahujících uhlík, kde za zvýšené teploty a tlaku dochází k velmi rychlé přeměně na diamant, avšak se zachováním hexagonální mřížky (Obr. 2.2-2).

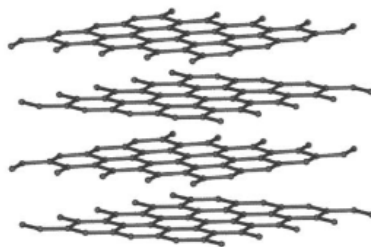


**Obr. 2.2-2** Struktura: a) diamantu, b) lonsdaleitu (převzato a upraveno z [10])

V roce 2020 byl předpovězen tzv. pentadiamant, alotrop uhlíku tvořený tetraedry uhlíků propojenými do kubické mřížky, který by měl mít lepší mechanické vlastnosti než známý diamant [10,11,12].

### 2.2.2 Grafit

Grafit je měkký (tvrdost 1-2) minerál vyskytující se v šesterečné soustavě, má vrstvenou strukturu tvořenou rovinami, kde jednotlivé atomy uhlíku jsou od sebe vzdáleny 0,142 nm a vzdálenost mezi vrstvami je 0,335 nm. Jednotlivé vrstvy drží pohromadě pomocí van der Waalsových interakcí, což zapříčiňuje výbornou kluznost a štěpnost grafitu v podélném směru k rovinám (Obr. 2.2-3). Grafit je díky svému uspořádání a obrovské delokalizaci elektronů vodič. Využívá se například jako černý pigment, tuha do tužek, materiál pro vysokoteplotní aplikace a mazivo [10,11,12].

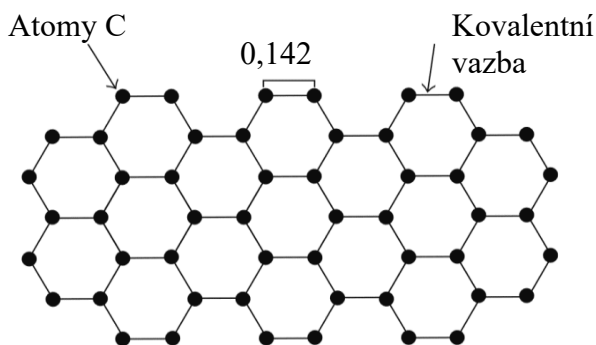


Obr. 2.2-3 Struktura grafitu (převzato a upraveno z [10])

## 2.3 Grafen

### 2.3.1 Struktura

Jedna vrstva grafitu se nazývá grafen (Obr. 2.3-1) a považuje se za základní strukturní prvek grafitu, uhlí, uhlíkových nanotubic a fullerenu. Jedná se o nejtenčí známou sloučeninu o síle jednoho atomu. Grafen byl objeven v roce 2004, jedná se tedy o relativně nový materiál, který je stále předmětem mnoha výzkumů díky svým výjimečným vlastnostem. Jedná se o hexagonální planární strukturu, kde v každém z šestiúhelníků je spojeno šest atomů uhlíku s jedním volným elektronem ( $sp^2$  hybridizace) [10,12,13].



Obr. 2.3-1 Struktura grafenu [14]

### 2.3.2 Vlastnosti a aplikace

Grafen je pravděpodobně nejpevnější známý materiál, je asi 100x až 300x pevnější než konvenční ocel, pevnost v tahu má okolo 130 GPa a Youngův modul 1 TPa. Při přidání 1 % grafenu do polymerového substrátu zvyšuje jeho pevnost až o 100 %. Ačkoliv je velmi pevný, jeho flexibilita dovoluje natažení o více než 25 % bez poškození, díky své rovinné struktuře je materiál možno ohýbat, aniž by došlo k porušení vazeb mezi atomy. Grafen je velmi lehký (s hmotností přibližně 0,77 miligramů na 1 metr čtvereční), vysoce tepelně a elektricky vodivý. Jedná se o nejlepší známý vodič. Na rozdíl od supravodičů není třeba grafen chladit. Umožňuje průchod světla kolem 98 %, což je lepší než průchodnost v případě skleněných tabulí. Jelikož je uhlík chemickým základem pro život na Zemi, je grafen ekologickým řešením pro mnoho aplikací. Využívá se v oblastech jako jsou energetika, elektronika, telekomunikace, senzory, kompozitní materiály a biomedicínské technologie. V budoucnu by se mohl využívat pro nové nepromokavé povlaky, regenerace tkání, pro silnější a lehčí letadla a brnění, bionická zařízení, čištění vody, ultra tenké dotykové obrazovky, superkondenzátory a další [10,12,13,15].

### 2.3.3 Historie

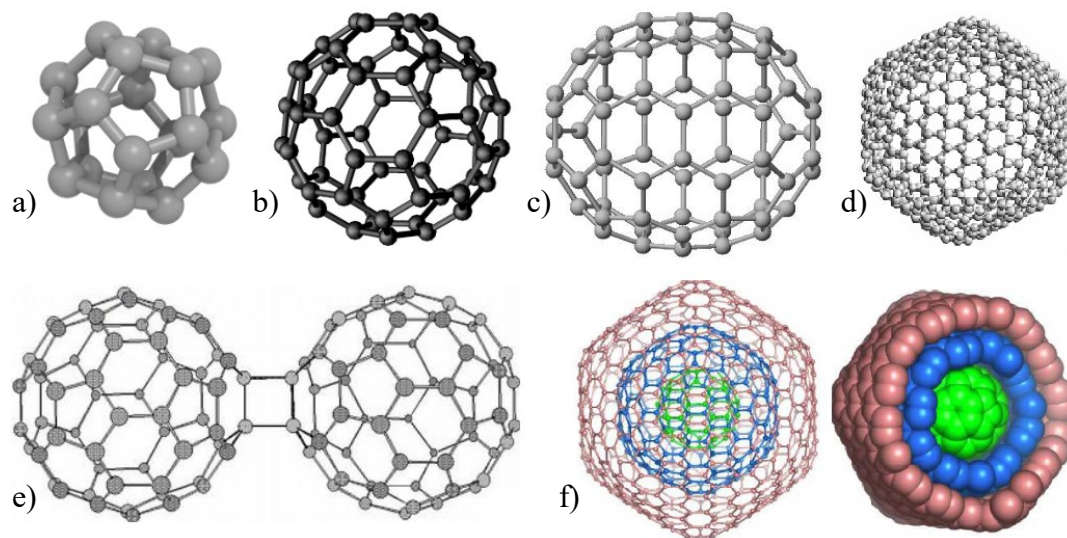
Zpočátku byla jedinou metodou výroby CVD („Chemical Vapor Deposition“ – chemická metoda depozice vrstev), která k růstu monovrstvy grafenu využívala toxické látky jako platinu, nikl atd. Neexistovala jiná alternativa epitaxního růstu než na kovový substrát. Z tohoto důvodu byl grafen zpočátku nedostupný pro výzkum a komerční použití. Komplikace také vznikaly při obtížném odstraňování vrstev z kovového substrátu, kdy docházelo k poškození grafenu. Nicméně v roce 2012 se přišlo na to, jak oddělit grafen od substrátu bez většího poškození a kovové desky se mohly využívat znovu pro epitaxi, byl tedy také snížen toxický odpad. Kvalita grafenu již není současným problémem, výzkumy se řídí náklady na substrát a snížením nečistot [15,16,17].

Za objevení grafenu byla v roce 2010 udělena Nobelova cena za fyziku Andrému Geimovi a Konstantinovi Novoselovovi, konkrétně za „průkopnické experimenty týkající se dvojrozměrného materiálu grafenu“. Ti extrahovali grafen z tuhy (grafitu) pomocí lepicí pásky, než se jim podařilo získat vložku uhlíku o tloušťce jednoho atomu uhlíku [18].

## 2.4 Fullereny

### 2.4.1 Struktura

Fullereny jsou klastry složené z pětičlenných a šestičlenných kruhů atomů uhlíku, které jsou uspořádány do sférického, elipsoidálního či podobného tvaru. Za stabilní se považují v případě, jestliže se v nich nenachází dva pětiúhelníky vedle sebe. Shluky fullerenu vytvářejí krystaly, tzv. fullerity, které mají krychlovou symetrii. Aby měly fullereny uzavřenou strukturu, musí vždy obsahovat minimálně 12 pětiúhelníků bez ohledu na počet šestiúhelníků. Počet vrcholů v jakékoli formě je vždy sudý. Nejmenším fullerenem je  $C_{20}$ , který obsahuje dvacet pětiúhelníků a žádný šestiúhelník. Další možné fullereny jsou  $C_{28}$ ,  $C_{32}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{50}$ ,  $C_{58}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{76}$ ,  $C_{84}$ ,  $C_{240}$ ,  $C_{540}$ ,  $C_{960}$  a další. Nejběžnější jsou zmíněné  $C_{60}$  a  $C_{70}$ , ostatní jsou vzácné. Tyto typy fullerenu jsou označovány díky svému tvaru také jako „buckyball“ klastry. Mezi další druhy fullerenu se mohou řadit nanotrubičky a megatrubičky, polymery (plošné i prostorové), „nanocibule“ (sférické částice s „buckyball“ jádrem obklopené vrstvami uhlíku), spojené diméry (dva „buckyball“ klastry spojené uhlíkovým řetězcem) nebo fullerenové prstence (Obr. 2.4-1) [11,19,20].



**Obr. 2.4-1** Druhy Fullerenu: a)  $C_{20}$ , b)  $C_{60}$ , c)  $C_{70}$ , d)  $C_{540}$ , e) dimér fullerenu, f) „nanocibule“ ( $C_{60} - C_{240} - C_{540}$ ) (převzato a upraveno z [19])

Mezi nejznámější fullereny patří struktura  $C_{60}$ , která má nejdokonalější kulovitý tvar připomínající fotbalový míč s průměrem 0,7 nm. Jedná se o komolý ikosaedr s šedesáti vrcholy, dvanácti pětiúhelníky a dvaceti šestiúhelníky. Fulleren  $C_{60}$  je nejmenší systém, který splňuje pravidlo izolovaných pětiúhelníků. Deriváty fullerenu rozpustné ve vodě se nazývají fullerenoly. Mají skvělé antioxidační vlastnosti díky delokalizované vazbě  $\pi$ . Syntetizují se

přidáním hydroxylových skupin k fullerenu  $C_{60}$  a nacházejí uplatnění v medicíně (diagnostika nádorových buněk, ochrana buněk, ochrana plic před oxidačním poškozením) [11,19,20].

Fulleren  $C_{70}$  má uzavřenou strukturu připomínající rugbyový míč. Struktura se skládá z dvanácti pětiúhelníků a dvaceti pěti šestiúhelníků. Jeden atom uhlíku je zde spojen s jedním *s* a dvěma *p* orbitaly ( $sp^2$  hybridizace). Jedná se o tmavě hnědý zrnitý prášek, který po vysublimování vytvoří jehlicovitou strukturu do délky 5 mm s průměrem přibližně 1 nm. Jsou to silné antioxidanty a velmi rychle reagují s volnými radikály. Používají se například jako katalyzátory [20].

#### **2.4.2 Vlastnosti a aplikace**

Fullerény jsou odolné vůči vnějšímu tlaku a teplotě, jsou vodivé a některé organické deriváty mají magnetické vlastnosti. Mají katalytické, antioxidační a antibakteriální vlastnosti. Jejich vlastnosti lze ovlivňovat tvorbou derivátů navázáním různých funkčních skupin. Vyrábějí se ochlazením uhlíkového plazmatu, který vznikne mezi uhlíkovými elektrodami a následnou extrakcí, spalováním organického materiálu a následnou extrakcí nebo pyrolýzou organických sloučenin laserem. Potenciál pro využití mají fullerény při vývoji nových typů polymerů, supravodičů, katalyzátorů a struktur s kovy nebo jinými atomy zachycenými v klastrech. Dále dají používat jako přísady do protipožárních nátěrů, při výrobě syntetických diamantů vysokotlakými metodami, v bateriích, ve farmacii pro výrobu nových léčiv (neuroprotektory, inhibitory HIV proteázy), jako mazadla (fluorované fullerény), jako aditivum do pneumatik ( $C_{70}$ ), v elektronice (pevné disky, solární články, fotodetektory, vodíkové palivové články) a další [19,20].

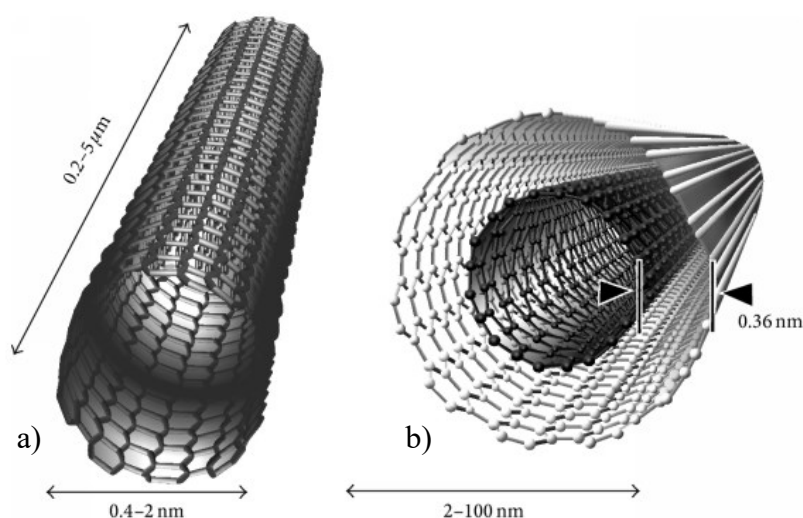
#### **2.4.3 Historie**

Roku 1996 byla udělena Nobelova cena za chemii profesorům Robertu F. Curlvi, Siru Haroldu W. Krotovi a Richardu E. Smalleymu za objev fullerénů. Jejich experiment spočíval v kondenzaci odpařeného uhlíku v atmosféře inertního plynu. Plynný uhlík byl získán intenzivním pulzem laseru na uhlíkový povrch. Uvolněné atomy uhlíku se smísily s proudem helia za vzniku shluků. Klastry byly poté analyzovány hmotnostní spektrometrií. Fullerény byly pojmenovány podle architekta a vizionáře Richarda Buckminstera Fullera, který je známý svými stavbami připomínající jejich tvar [19,21].

## 2.5 Uhlíkové nanotrubičky

### 2.5.1 Struktura SWCNT a MWCNT

Uhlík může hybridizovat ve formách  $sp$ ,  $sp^2$  a  $sp^3$ . Stejně jako grafen a fullereny se uhlík v uhlíkových nanotrubičkách (CNT) nachází v hybridizaci  $sp^2$ . Jelikož jsou nanotrubičky v podstatě válce ze svinutého grafenu, vychází z něj většina jejich vlastností. Jsou velmi pevné, mají výjimečné elektrické a tepelné vlastnosti a jejich modul pružnosti je mnohem vyšší než u ocelí a kompozitů vyztužených uhlíkovými vlákny (CFRC). Materiálové vlastnosti nanotrubiček závisí na jejich struktuře, geometrii a velikosti. Jsou známy jednostěnné uhlíkové nanotrubičky (SWCNT) a víceštěnné uhlíkové nanotrubičky (MWCNT) (Obr. 2.5-1) [22,23].

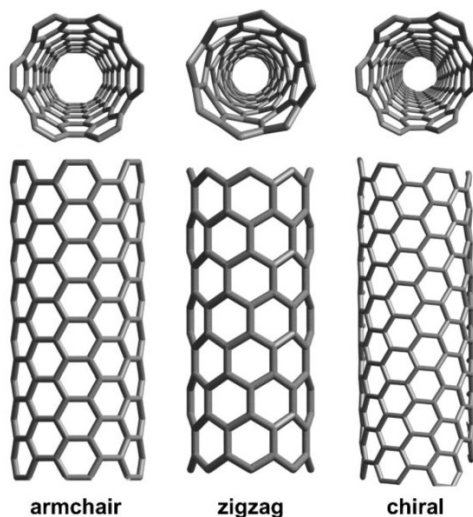


**Obr. 2.5-1** Uhlíkové CNT a) jednostěnné (SWCNT) b) víceštěnné (MWCNT) [24]

MWCNT může tvořit až několik desítek soustředných válců s pravidelným rozestupem vrstev kolem centrální dutiny, kde mezi jejich vrstvami působí van der Waalsovy interakce. Analýza prostoru mezi trubičkami ukázala rozsah mezivrstev v rozmezí 0,34 nm až 0,39 nm. V závislosti na počtu vrstev se vnitřní průměr MWCNT pohybuje od 0,4 nm do několika nanometrů a vnější průměr se pohybuje v rozmezí od 2 nm až do 100 nm. Oba konce jsou obvykle uzavřeny půlkulatými fullerenovými molekulami (místo šestiúhelníků se zde nacházejí také pětiúhelníky). Průměry SWCNT se pohybují v rozmezí od 0,4 nm do 2 nm až 3 nm a jejich délka je obvykle v řádu mikrometrů. Mohou tvořit svazky, resp. krystalovou konstrukci s hexagonální strukturou. MWCNT se mohou vyskytovat ve dvou strukturách. Jestliže uhlíková nanotrubička obsahuje další nanotrubičku a vnější trubice má větší průměr, nazývá se model „Russian Doll“. Když je jedna vrstva grafenu srolovaná kolem sebe, jako svitek papíru, nazývá se struktura „Parchment model“ [22,23,24].

## 2.5.2 Struktura *armchair*, *chiral* a *zigzag*

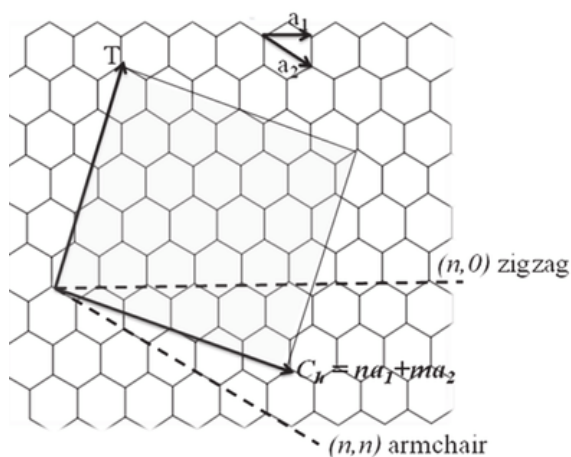
Uhlíkové nanotrubičky mohou mít různé fyzikální vlastnosti v závislosti na orientaci uhlíkových šestiúhelníků v jejich struktuře. Uspořádání těchto trubic je dána směrem válcování grafenu. Existují tři typy nanotrubiček, první forma tzv. „armchair“ připomínající tvar křesla, druhá forma „chirální“ připomínající tvar spirály a třetí forma „zigzag“ (Obr. 2.5-2) [22,23].



**Obr. 2.5-2** Nanotrubičky typu „armchair“, „zigzag“ a „chiral“ [25]

Struktura SWCNT je charakterizována indexy  $n$  a  $m$ , které popisují chirální vektor  $\vec{C}_h$  a mají přímý vliv na elektrické vlastnosti nanotrubiček. Počet jednotkových vektorů v krystalové mřížce grafenu je určen  $n$  a  $m$  a obecně platí, že když  $m = 0$ , tak se jedná o „zigzag“ nanotrubičky, jestliže  $n = m$ , tak trubička je typu „armchair“ a v dalších případech se jedná o chirální strukturu. Chirální vektor se určí podle rovnice (1), kde  $\vec{a}_1$  a  $\vec{a}_2$  jsou vektory základních buněk grafitu (Obr. 2.5-3) [22,23,25].

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (1)$$



**Obr. 2.5-3** Schéma popisující chiralitu uhlíkových nanotrubiček [26]

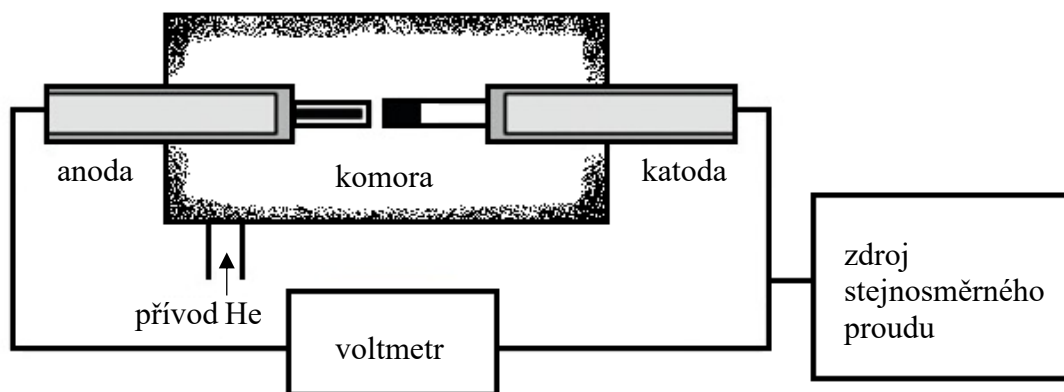
Chirální vektor určuje jen směr rolování vrstvy grafenu, ale také výsledný průměr uhlíkové nanotrubičky  $d$  podle rovnice (2), kde  $a$  je mřížková konstanta grafenové vrstvy odpovídající hodnotě  $1,42 \cdot \sqrt{3}$  [22].

$$d = \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 + nm + m^2} \quad (2)$$

### 2.5.3 Příprava

Existuje několik technik využívaných k výrobě CNT, které zahrnují převážně procesy v plynné fázi. Zpočátku byly používány obloukový výboj a laserová ablace. V současné době se nejvíce využívá CVD, protože rozměry, čistotu a orientaci CNT lze přesně kontrolovat [22].

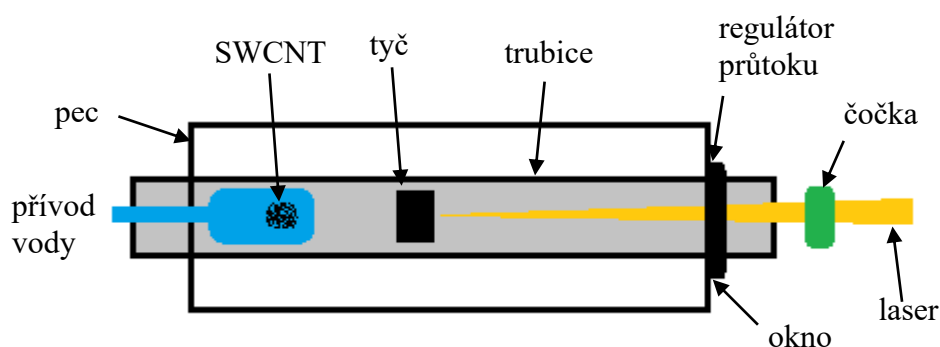
**Obloukový výboj** vzniká mezi vysoce čistými grafitovými elektrodami s průměrem 6 mm až 12 mm, které se nacházejí v komoře naplněné heliem asi 1 mm až 2 mm od sebe a jsou obvykle chlazené vodou (Obr. 2.5-4). Komoře obsahuje grafitovou katodu a anodu, odpařené molekuly uhlíku a určité množství kovových částic katalyzátoru. Při této technice se využívá stejnosměrný proud, který prochází komorou a vytváří vysokoteplotní výboj (s teplotou až 4000 K), kdy asi polovina odpařeného uhlíku ztuhne na špičce katody (záporná elektroda), přičemž anoda se spotřebovává. Usazenina se vytváří rychlostí asi 1 mm za minutu. Zbývající uhlík se usazuje po obvodu komory na jejích stěnách a výsledkem jsou jak SWCNT, tak MWCNT. Syntéza MWCNT může probíhat bez použití katalyzátorů, zatímco SWCNT využívá různé katalyzátory ve formě komplexní anody. Ta se vyrábí z grafitu s příměsí jednoho či více kovů, například kobaltu, niklu, železa, stříbra, platiny atd. V současné době se využívá anoda ze směsi niklu a yttria díky svým vysokým výtěžkům. Hlavní výhodou obloukového výboje je schopnost produkce velkého množství nanotrubiček. Nevýhodou je relativně malá kontrola nad chiralitou. Navíc je z důvodu použití kovového katalyzátoru nezbytné čištění získaných produktů [22,27].



**Obr. 2.5-4** Příprava CNT pomocí obloukového výboje (převzato a upraveno z [27])



Další metodou je **laserová ablace**. Ta je založena na použití vysoce výkonné laserové vaporizace. Trubice z křemenného skla, která obsahuje blok čistého grafitu, se zahřeje uvnitř pece na 1200 °C v atmosféře argonu a dochází k odpařování grafitu uvnitř křemene (Obr. 2.5-5). Průměr vzniklých trubiček závisí na výkonu použitého laseru, čím výkonnější laser, tím tenčí průměr CNT. Rychlost výroby se odhaduje na 1,5 g nanotrubiček za hodinu. Na vlastnosti vyrobených trubiček mají vliv parametry použitého laseru (například výkon, vlnová délka a další), průtok a tlak plynu v komoře a jeho chemické složení, teplota okolí atd. Princip je podobný metodě využívající obloukový výboj, avšak v tomto případě je potřebná energie poskytována laserem, který zasáhne grafitové pelety obsahující katalyzátor (kobalt, nikl). Výhodou je výroba v relativně vysokém výtěžku s nízkými kovovými nečistotami. Nevýhodou je, že vzniknuvší CNT nemusí být zcela rovné, ale mohou obsahovat určité zvětvení. Metoda je také ekonomicky nevýhodná, jelikož k přípravě jsou potřeba nákladné vysoce čisté grafitové tyče, vysoké výkony laseru a množství vyrobených trubiček je menší než v případě obloukového výboje. Obě metody, jak laserová ablace, tak použití obloukového výboje, jsou omezeny množstvím vyrobených vzorků s ohledem na zdroj uhlíku. V obou případech po výrobě následuje pracné čištění produktů [22,27].

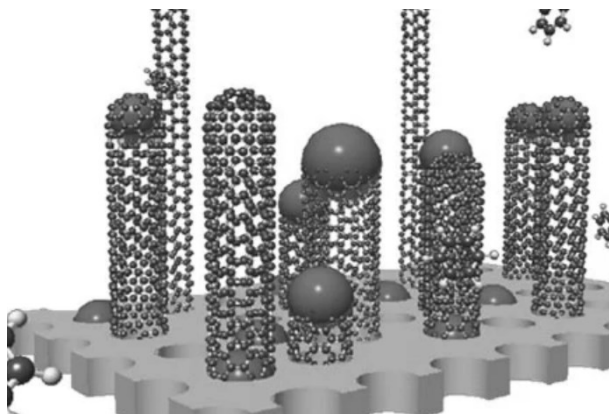


**Obr. 2.5-5** Příprava CNT pomocí laserové ablace (převzato a upraveno z [27])

V závislosti na volbě zmíněných syntéz uhlíkových nanotrubiček existuje mnoho postupů čištění. Nevhodné příměsi vznikající při výrobě mohou být velké grafitové částice, částice katalyzátorů a fullerenu anebo jiné amorfni uhlíkové shluky. Čištění MWCNT vyrobených pomocí obloukového výboje lze provést pomocí oxidace, které oddělí nanotrubičky od grafitických částic. Nevýhodou však je, že dochází k poničení výchozího produktu. Dále se využívá chromatografie, porézní filtry nebo ultrazvuková mikrofiltrace, která čistí SWCNT od amorfniho uhlíku a částic katalyzátorů. Dále se k odstranění amorfniho uhlíku z SWCNT může využít vaření v roztoku kyseliny dusičné nebo kyseliny fluorovodíkové. Polovodičové a kovové

SWCNT lze oddělit pomocí vylučovací chromatografie. Pro separaci SWCNT na základě jejich průměrů lze použít tzv. ultracentrifugaci [22].

Jednou z běžných metod výroby CNT je chemická depozice z plynné fáze neboli **CVD** (*chemical vapor deposition*). Při tomto procesu reagují plynné složky blízko nebo na povrchu substrátu a vytváří na něm pevný produkt. Typů CVD je několik, ale standardními technikami pro výrobu nanotrubiček je katalytická chemická depozice z plynné fáze neboli CCVD (*catalytic chemical vapor deposition*) a PECVD (*plasma enhanced chemical vapor deposition*). Během tohoto procesu rostou CNT na vyhřátém substrátu a zároveň na něm dochází k chemickému rozkladu uhlovodíku. Stejně jako v předchozích metodách je využíván kovový katalyzátor (např. železo) v kombinaci s reakčními plyny obsahujícími uhlík, které jsou zahřáté na vysokou teplotu (900 až 1100 °C), která podporuje disociaci molekul. CNT rostou na sekundárních částicích katalyzátoru, které odpovídají jejich tloušťce. Částice je buď nahoře nanotrubičky nebo dole a růst CNT se zastaví, jestliže se trubička uzavře. PECVD využívá ionizování plynů doutnavým výbojem nebo radiofrekvenčním výbojem. Energie ve výboji je dostatečná k rozkladu molekul na složky, a proto umožňuje snížit teplotu substrátu. K chemickým reakcím dochází tedy při nižších teplotách. CVD má v současné době největší potenciál k výrobě CNT, jelikož umožňuje výrobu většího množství produktů za snadněji kontrolovatelných podmínek a za nižší cenu (Obr. 2.5-6) [17,22,27,28].



**Obr. 2.5-6** Růst CNT na částicích katalyzátorů během CVD [28]

#### 2.5.4 Vlastnosti

Jestliže je rozdíl indexů  $n$  a  $m$  násobkem tří, pak má nanotrubička kovový charakter. Nanotrubičky typu „armchair“ mají kovový charakter a jsou vodivé, zatímco „zigzak“ uspořádání je křehké a řadí se mezi polovodiče. Elastické vlastnosti jsou také dány jejich poloměrem a orientací atomové mřížky. Nanotrubičky lze ohýbat či kroutit bez poškození a po působení tlaku se vrátí do původní struktury. Jsou odolné vůči vysokým teplotám, při

normálním tlaku až 750 °C, ve vakuu odolávají teplotám až 2800 °C. Vnější teplota však ovlivňuje jejich vodivost. Malé fragmenty CNT mají odlišné vlastnosti od dlouhých nanotrubiček. Menší uhlíkové nanotrubice mají vyšší modul pružnosti. MWCNT a SWCNT mají podobné vlastnosti. Vzhledem k vícevrstevné povaze MWCNT mohou vnější stěny nanotrubiček chránit vnitřní trubičky před vnějším prostředím, resp. působení chemických látek. Youngův modul SWCNT odpovídá 1 TPa, u MWCNT 1,28 TPa [22,23].

CNT mají vyšší hodnoty modulu pružnosti a pevnosti, než je tomu u uhlíkových vláken, která se používají k vyztužení polymerních matric nebo kompozitních materiálů s uhlíkovou maticí. Polymerní nanokompozity vyztužené uhlíkovými nanotrubičkami by proto měly mít lepší vlastnosti. Výztuž z SWCNT nebo MWCNT by měla být dobře a rovnoměrně distribuována v polymerní matici. Mezifázová adheze mezi maticí a CNT je velmi důležitou vlastností pro efektivní přenos napětí. Může být založena na kovalentní vazbě nebo van der Waalsových interakcích mezi atomy sousedících povrchů. Čím vyšší je počet kovalentních vazeb na jednotku plochy, tím vyšší je pevnost rozhraní. Nanokompozity na bázi CNT vyžadují pro vyztužení velké množství SWCNT i MWCNT, a jelikož jsou toxické musí být používání CNT v kompozitních materiálech kontrolováno, aby se minimalizovala zdravotní rizika [23].

CNT byly pozorovány již roku 1952 L. V. Radushkevichem a V. M. Lukjanovichem. Za objevitele MWCNT (1991) a SWCNT (1993) se považuje S. Iijima, který za tento objev obdržel Nobelovu cenu roku 1996. Roku 1992 tým S. Dresselhouse popsal chiralitu CNT [23].

### **2.5.5 Aplikace**

Současný výzkum se soustředí například na vývoj nových kompozitních materiálů a nanokompozitů pro letecké a kosmické využití. Výzkumný ústav NASA pracuje již od roku 2000 na nanotechnologických programech, kde vyvíjí multifunkční materiály a struktury. Na podporu těchto programů byla vytvořena databáze nanotechnologií s referenčními materiály, kde jsou popsány materiálové vlastnosti uhlíkových nanotrubiček [23].

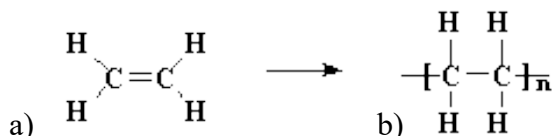
V oblasti medicíny je jednou z nevýhod CNT nedostatečná rozpustnost ve vodě, navíc velmi malé CNT mohou být toxické. Proto je jejich povrch upravován navázáním hydrofilních molekul, které zlepšují rozpustnost ve vodě a také jejich biokompatibilitu. Výzkum ukázal, že CNT rozpustné ve vodě jsou biokompatibilní s tělními tekutinami a nemají žádné toxické vedlejší účinky. Pro dobré přijetí implantátů jsou nanotrubičky napojovány na molekuly proteinů a aminokyselin. SWCNT i MWCNT lze používat jako implantáty, například umělé klouby nebo jiné kostní náhrady, pro lepší přijetí se mohou naplňovat vápníkem. Kompozit

s kolagenem zlepšuje růst buněk hladkého svalstva. Dále se je možné nanotrubičky využít pro kontrastní látky při magnetické rezonanci. SWCNT lze využít pro identifikaci rakovinných buněk, hlavně v rané fázi, kde standardní diagnostické metody nemusí být dostatečně citlivé k jejich detekci. Díky velké ploše molekul mají CNT velký potenciál pro dodávání léčiv. Specifický lék nebo gen lze integrovat do stěny a na konce CNT, ten pak může procházet membránou buněk. Nový a účinný systém dodávání léčiv je zaměřený na léčbu nádorů pomocí SWNT s protinádorovými léčivy. Pomocí receptorů specifických pro rakovinu dokáže chemoterapeutické léky uvolňovat v konkrétním postiženém místě [22].

Nanotrubičky se využívají pro vyztužování a modifikaci vlastností materiálů v nanokompozitech s polymerními, kovovými a keramickými matricemi. Využívají se v AFM (Atomic Force Microscopy) jako sondy umožňující charakterizaci povrchových profilů nebo jako senzory, tranzistory a rezonátory [23]. Jedním ze senzorů mohou být například CNT-FET (*field effect transistor*) senzory, které se využívají k detekci skleníkových plynů. Dále se dají používat jako filtry, například k čištění vody [28].

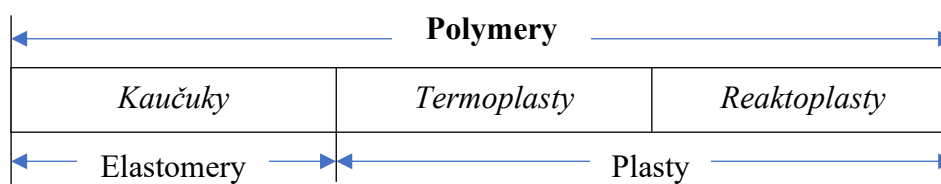
## 2.6 Polymery

Polymery jsou makromolekulární látky (velké molekuly) složené z tzv. merů, které jsou spojeny chemickými vazbami. Mery vznikají přeuspořádáním molekuly monomeru (Obr. 2.6-1) [29,30,31].



**Obr. 2.6-1** Schématické znázornění polymerace: a) monomer (ethylen), b) polyethylen (PE) [32]

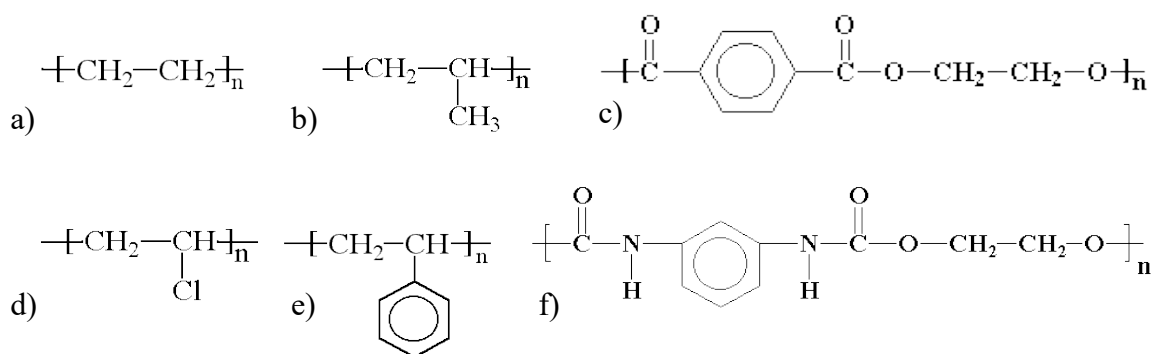
Konečné produkty z polymerů jsou v tuhém stavu, při zpracovávání je lze za zvýšené teploty a tlaku převést do stavu kapalného, který dovoluje materiál upravovat do požadovaných rozměrů. Z hlediska chování za běžné a zvýšené teploty lze polymery rozdělit na elastomery a plasty (Obr. 2.6-2) [30,31].



**Obr. 2.6-2** Rozdělení polymerů z hlediska jejich chování za běžné a zvýšené teploty (převzato a upraveno z [30])

**Elastomery** jsou elastické polymery, které lze za běžných podmínek deformovat bez porušení a jejich výhodou je převážně deformace vratná. Hlavním zástupcem elastomerů jsou kaučuky, ze kterých se vyrábí pryž (guma). **Plasty** jsou většinou tvrdé a křehké, plastické a tvarovatelné jsou až při zvýšených teplotách. Mezi plasty řadíme **termoplasty**, u kterých je změna z plastického do tuhého stavu vratná. Dalším zástupcem jsou **reaktoplasty**, které jsou charakteristické nevratnou změnou stavu z důvodu probíhající chemické reakce za zvýšené teploty [29,30,31].

Polymery můžeme dělit také na **anorganické** a **organické**. Anorganické polymery jsou makromolekuly, ve kterých je základem molekulárního řetězce jiný prvek než uhlík. Mohou to být polysilany (s vazbou Si-Si), polysiloxany (s vazbou Si-O), polysilazany (s vazbou Si-N), polysulfidy (s vazbou S-S) a další. V případě organických polymerů je základ molekulárního řetězce alespoň částečně tvořen uhlíkem. Další atomy vyskytující se v řetězci mohou být například kyslík, dusík, fosfor apod. Organické polymery se dále dělí z hlediska výskytu v přírodě, a to na přírodní nebo syntetické. Mezi přírodní polymery patří polysacharidy (škrob, celulóza, pektin), rostlinné gemy, polypeptidy (hedvábí, kolagen, kasein, inzulin, DNA, RNA) a uhlovodíky (guma, gutaperča, polyisopren) a mnoho dalších. Mezi syntetické polymery řadíme zmíněné termoplasty, které při zahřátí měknou, ale nedochází v nich k tvorbě nebo poruše chemických vazeb. Příkladem termoplastů jsou nylon, PVC (polyvinylchlorid), lineární PE (polyethylen), PS (polystyren), PP (polypropylen), fluorouhlíkové pryskyřice, PU (polyuretan) (Obr. 2.6-3) atd. Mezi syntetické polymery dále řadíme i zmíněné reaktoplasty, ve kterých při zahřátí dochází k vytváření, resp. rozkladu, většinou kovalentních vazeb. Nejznámější zástupci reaktoplastů jsou sesíťný PE, fenoly, polyestery, nebo také PU [31,33].



**Obr. 2.6-3** Chemické vzorce: a) polyethylen, b) polypropylen, c) polyester, d) polyvinylchlorid, e) polystyren, f) polyuretan [32]

### 2.6.1 Struktura

a) —A—A—A—A—A—A—A—A—A—A—A—A—A—A—A—A—

b) —A—B—A—B—A—B—A—B—A—B—A—B—A—B—A—B—

c) —A—A—B—A—B—B—A—B—A—A—B—B—B—A—B—A—A—

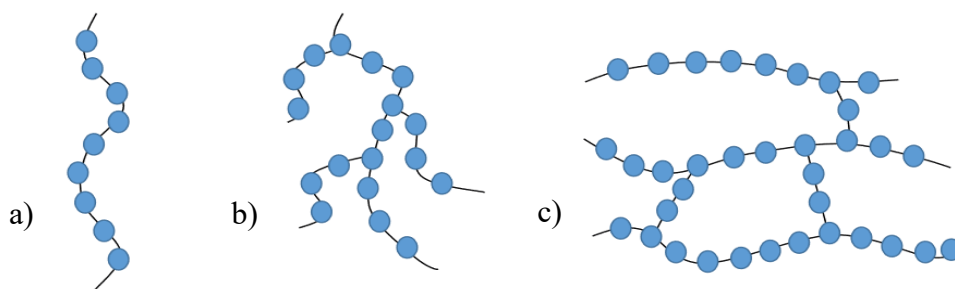
d) —A—A—A—A—A—A—A—A—A—A—B—B—B—B—B—B—B—B—

e)

Diagram e) shows a horizontal sequence of 20 'A' characters (orange) with three vertical branches of 'B' characters (blue) attached. The first branch has 3 'B's, the second has 3 'B's, and the third has 3 'B's.

**Obr. 2.6-4** Schématické znázornění: a) homopolymeru; a) kopolymeru: b) alternujícího, c) statistického, d) blokového, e) roubovaného [34]

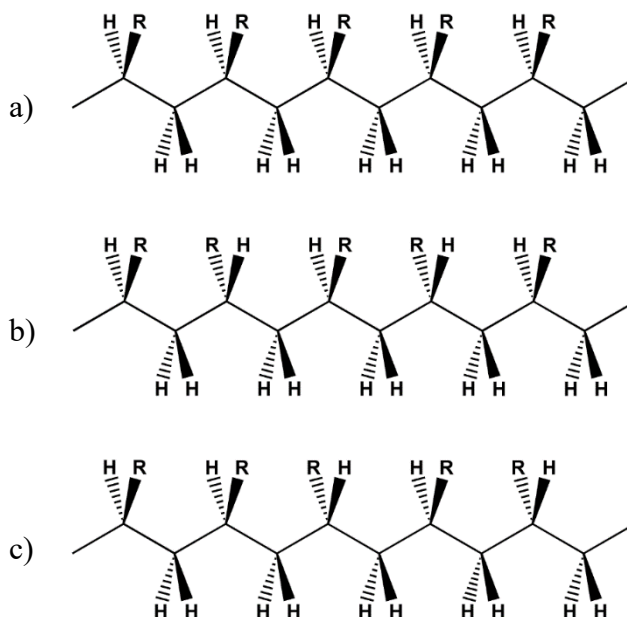
V **lineárních** polymerech jsou opakující se mery spojeny k sobě v jednom flexibilním řetězci (Obr. 2.6-5a). Tyto řetězce jsou drženy pohromadě Van der Waalsovými interakcemi. Mezi běžné lineární polymery patří PE, PVC, PS a polyamidy. Lineární polymery jsou obecně tužší. V případě lineárních polymerů může být řetězec mírně „rozvětvený“, mohou se na něm nacházet neúplné monomerní jednotky, resp. substituenty, nikoliv celé větve. **Rozvětvené** polymery mají postranní řetězce, které jsou napojeny na hlavní řetězec (Obr. 2.6-5b). Postranní řetězce jsou složeny ze stejných opakujících se jednotek jako hlavní polymerní řetězec. Aby mohl být polymer označen jako rozvětvený, musí postranní řetězec obsahovat minimálně jednu úplnou monomerní jednotku. Příkladem je nízkohustotní polyethylen LDPE (*Low Density Polyethylene*). **Sesíťované** polymery mají spojené sousední polymerní řetězce v trojrozměrnou síťovou strukturu (Obr. 2.6-5c). Jednotlivé větve či řetězce jsou spojeny pomocí kovalentní vazby. Síťová struktura může vzniknout v procesu přípravy polymeru nebo až dodatečným pospojováním lineárních řetězců polymerů pomocí vazeb (např. vulkanizace kaučuku). Tento typ polymerů je charakterizován stupněm sesíťování, což je údaj o počtu spojených bodů na jednotku objemu. Mezi běžné příklady patří epoxidy, tvarovací směsi, guma a lepidla [29,30,34].



**Obr. 2.6-5** Schématické znázornění a) lineárního, b) rozvětveného, c) sesíťovaného polymeru [34]

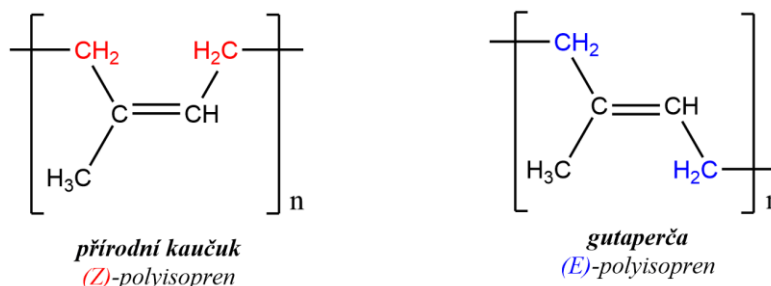
Na makroskopické úrovni mohou být polymerní řetězce lineární, rozvětvené nebo sesíťované, na mikroskopické úrovni se bere v úvahu uspořádání každé opakující se jednotky. Ne všechny polymery jsou složeny ze symetrických monomerů. Molekuly, které mají stejný sumární vzorec, ale odlišné uspořádání atomů označujeme jako izomery. Izomerie ovlivňuje teplotu tání, rozpustnost, mechanické vlastnosti a spoustu dalších. Konformací nazýváme takovou prostorovou izomerii, kde atomům umožňuje rotaci jednoduchá vazba. Dvojně či trojně vazby nejsou schopny umožnit tuto rotaci, aniž by došlo k jejich porušení. Konformace může být zakrytová, či nezakrytová. Z větších a složitějších molekul, kde může dojít k natočení atomů či skupin o různé úhly, mohou vznikat různá rozložení a tvary různorodých vlastností. Geometrické izomerie, nebo také stereoizomerie, vzniká z monomerů s dvojnou vazbou,

obsahující tzv. asymetrický uhlík. Asymetrický uhlíkový atom má v tomto případě na sobě navázány různé substituenty, přičemž jedním z nich může být vodík nebo odlišně dlouhá část hlavního řetězce. Uspořádání jednotlivých geometrických izomerů za sebou tvořící polymerní řetězec nazýváme takticitu. Pokud jsou polohy substituentů po celé délce řetězce stejné, nazýváme polymer **izotaktický**. U **syndiotaktického** polymeru dochází ke střídání substituentů v sousedních monomerech nad a pod rovinou řetězce. **Ataktický** polymer je nesymetrický, substituenty v monomerech jsou zde uspořádány nahodile (Obr. 2.6-6) [29,30,34,35].



**Obr. 2.6-6** Schématické znázornění stereoizomerie (takticity) a) izotaktického, b) syndiotaktického, c) ataktického polymeru [35]

Konfigurace polymeru se vztahuje k prostorovému uspořádání substituentů podél dvojné vazby. Pokud jsou substituenty na stejné straně dvojné vazby, jedná se o konfiguraci *Z* (neboli *cis*). Jestliže jsou na opačné straně dvojné vazby, jedná se o konfiguraci *E* (neboli *trans*). Příkladem může být konfigurace isoprenu (2-methylbuta-1,3-dienu). Polymerací isoprenu může vznikat buď (*Z*)-polyisopren (přírodní kaučuk) nebo (*E*)-polyisopren (gutaperča) (Obr. 2.6-7) [30,35,36].



**Obr. 2.6-7** Chemické vzorce (*Z*)-polyisoprenu a (*E*)-polyisoprenu [36]



Polymery se mohou nacházet ve čtyřech různých fázových stavech, ve stavu **krystalickém** nebo **amorfním**, přičemž amorfni se dělí na sklovité, kaučukovité a plastické. Bod varu je díky jejich velké hodnotě molekulové hmotnosti vysoká, bod varu se nachází nad teplotou jejich rozkladu, a proto neexistují v plynném stavu. V pevném krystalickém stavu je struktura polymerů vysoce uspořádána, v amorfním je zase neuspořádaná. Sklovitý stav je tuhý a schopnost materiálu téct je potlačena. Kaučukovitý stav je přechod mezi sklovitým a plastickým stavem, kdy nelze polymer definovat jako pevnou či kapalnou látku a do určité míry má vlastnost vratné deformace. Fázové stavy lze charakterizovat teplotou zesklenní  $T_g$  u amorfních polymerů, teplotou tání  $T_m$  u krystalických polymerů a termomechanickou křivkou (závislostí deformace na teplotě). Teplota toku  $T_f$  představuje hranici, za kterou se začíná projevovat viskózní tok a nevratná deformace [30].

### 2.6.2 Syntéza polymerů

Polymery se syntetizují třemi základními chemickými reakcemi – **polymerací**, **polykondenzací** a **polyadicí**. Polymerace je zahájena tzv. iniciací, kdy dochází k rozštěpení násobné vazby v molekule pomocí iniciátoru (např. UV záření). Vzniklý radikál je velmi reaktivní, spojí se s molekulou monomeru a vznikne další objemnější radikál. Nastává růst řetězce a tomuto stádiu říkáme propagace. Terminace je ukončení růstu řetězce například spojením dvou radikálů. Polykondenzace, na rozdíl od polymerace, se liší chemickým složením polymerního řetězce a výchozích látek. Během růstu řetězce se při každém spojení monomeru odštěpí vedlejší produkt (např. voda, chlorovodík nebo čpavek). Polymery připravené polykondenzací mají obvykle názvy podle obsahujících chemických skupin (např. polyamidy, polyestery). Polyadice probíhá reakcí dvou funkčních skupin na dvou molekulách, resp. spojením těchto dvou molekul prostřednictvím funkčních skupin. Nevzniká žádný vedlejší produkt, pouze dochází v místě spojení k přesunu vodíku. Tímto způsobem se syntetizují např. polyuretany nebo epoxidové pryskyřice [30,37].

### 2.6.3 Aplikace

Jedním z nejznámějších polymerů je PET (polyethylentereftalát), který se používá převážně na výrobu plastových lahví pro nápoje nebo čisticí prostředky. Komplikací při jeho recyklaci může být fakt, že absorbuje látky z prostředků v něm uložených. HDPE se používá k výrobě dětských hraček, kelímků na jogurty, lahve od šamponů. Jeho výhodou je nízké riziko vyluhování nebezpečných látek do potravin. Recykluje se na plastové oplocení, plastové stoly či lahve. PVC se využívá k výrobě instalatérských trubek, dlaždic, oken atd. Nevýhodou je, že

obsahuje velmi škodlivé chemikálie, a proto se musí recyklovat speciálními postupy např. na podlahové krytiny, obložení apod. LDPE je velmi bezpečný a čistý plast, vyrábí se z něj tašky na potraviny, plastové obaly a nádoby na potraviny atd. Recyklovaný se může použít na výrobu nábytku, popelnic, obložení, podlah nebo bublinkových fólií. PP je dalším zástupcem bezpečného polymeru, je tepelně odolný, a proto se využívá pro výrobu nádob na potraviny vhodných do mikrovlnné trouby. Obvykle se recykluje například na škrabky na let, palety, hrábě a jiné pevné předměty. PS se využívá k výrobě nápojových kelímků, plastových nádob, izolací, obalových materiálů atd. Je poměrně špatně recyklovatelný [38].

## 2.6.4 Historie

První objev v oblasti polymerů byl okolo roku 1493 během druhé Kolumbovy plavby do Jižní Ameriky. Indiáni vyráběli míče, nepromokavá plátna a obuv z vyschlé kapaliny, která vytékala ze stromů. Tento přírodní produkt byl pojmenován jako kaučuk, což v překladu znamená „plačící dřevo“. První komerční využití kaučuku v Evropě bylo roku 1791, kdy se začal používat k impregnaci textilu, hlavně lodních plachet a pytlů na poštu. Nevýhodou kaučuku bylo, že v letním období začal lepit a v zimě křehnul. Tento problém vyřešili Charles Goodyear a Thomas Hancock, kteří zjistili, že zahříváním směsi kaučuku a síry vzniká pryž. Roku 1844 dostal Goodyear patent podrobně popisující průběh vulkanizace kaučuku. Roku 1845 si nechal Robert William Thomson patentovat pneumatiku, shodou okolností si pneumatiku nechal patentovat roku 1888 také John Boyd Dunlop. Od této doby se datuje rychlý rozvoj gumárenského průmyslu, tento objev taky umožnil vývoj v dopravě. Zásadní technické pokroky způsobily nedostatek přírodního kaučuku, vedly tedy k pokusům připravit kaučuk syntetický [30,39].

Z produktů destilace přírodního kaučuku se roku 1860 povedlo Granvilu Williamsovi izolovat isopren. Ten byl o 19 let později zdárně převeden zpět na kaučuk. Výrobu polyisoprenu si roku 1910 nechali patentovat Angličané Strong a Mathews a také německé firma Bayer. Roku 1900 však ruský chemik Kondakov zjistil, že kaučuk lze syntetizovat nejen z isoprenu, ale i z dimethylbutadienu. Roku 1909 Lebeděv prokázal, že kaučuk lze připravit ze všech konjugovaných dienů [30,39].

V oblasti vláken bylo zásadním průlomem obohacení celulózy atomy dusíku, tedy působením kyseliny dusičné byl získán nitrát celulózy. Výroba textilních vláken z nitrátu celulózy byla zahájena roku 1885. Následovalo mnoho výzkumů věnujících se obohacování celulózy. Roku 1892 byla připravena viskózní vlákna. Počátkem 20. století se výzkum

soustředil na přípravu a extrakci bílkovin. Roku 1931 bylo extrahováno vlákno z PVC. V průběhu dalších let byla zdárně připravena polyamidová vlákna (Nylon), po objevu PET se rozvinula výroba vláken polyesterových. Následovala vlákna z polyakrylonitrilu, polyvinylalkoholu nebo PP [30,39].

Roku 1843 byla z Malajsie do Anglie ke zkoumání poslána tzv. gutaperča, pryskyřice vytékající po naříznutí z některých stromů. Michael Faraday zjistil, že tento materiál je výborným izolantem elektrického proudu i v prostředí kapalné vody. V 60. letech 19. století byla využita pro propojení Evropy a Ameriky transatlantickým kabelem. První synteticky připravený plast byl roku 1835 H. V. Regnaultem, a to polyvinylchlorid (PVC). Regnault také zavedl pojem polymer. Mezi průkopníky patří také John W. Hyatt. Ten na základě inzerátu z roku 1868, který pobízel k navržení nového materiálu pro výrobu kulečnických koulí, připravil Celluloid z pyroxidinu a kafru. Roku 1909 Leo Hendrik Baekeland přišel s fenolformaldehydovou pryskyřicí nám známou jako bakelit. Následovalo mnoho dalších výzkumů a inovací, také zařazení polymerů do průmyslu. Z těch nejznámějších například průmyslová výroba PE, PTFE (polytetrafluorethylenu neboli teflonu), epoxidové pryskyřice, polyakrylonitrilu, polybutadienu, PS, PP a dalších [30,39].

V 70. a 80. letech rostly obavy v používání plastových výrobků na jedno použití kvůli růstu odpadu. V 80. letech se začala realizovat myšlenka recyklace a shromažďovaly se recyklovatelné materiály. Problém nastal taky kvůli rostoucím obavám z působení škodlivých látek na lidské zdraví, jako jsou bisfenol A a ftaláty, které se přidávají k plastům během výrobního procesu a vylepšují jejich vlastnosti. Potenciální hrozbou je vstřebávání těchto látek do půdy, vody a následně i potravin. Ve vysokých dávkách mohou tyto chemikálie narušit endokrinní systém. V současné je nejvíce plastového odpadu z elektronických zařízení, kde se často přidávají toxické látky jako jsou těžké kovy a bromované zpomalovače hoření. Řešením by mohl být současný vývoj bioplastů a biologicky odbouratelných plastů [30,39,40].

## **2.7 Gumárenské směsi**

V závislosti na aplikaci, a tedy i požadovaných vlastnostech konečného produktu je třeba čisté polymery obohacovat dalšími přísadami, které spolu s polymerem tvoří gumárenskou (polymerní) směs. Obsah přísad se obvykle vyjadřuje jednotkou *dsp* (dílů na sto polymeru) nebo *dsk* (dílů na sto kaučuku) a určuje počet hmotnostních dílů přísady připadající na sto hmotnostních dílů polymeru, resp. kaučuku. Z angličtiny se někdy používá jednotka *phr* (parts

per hundred of rubber). Přísady obvykle usnadňují, nebo přímo umožňují přípravu a zpracování gumárenské směsi. Mezi přísady patří:

- plastikační činidla (usnadňují plastikaci, resp. úpravu kaučuku hnětením),
- maziva (usnadňují zpracovatelský proces a zlepšují odolnost proti vnějším podmínkám),
- separační činidla (usnadňují vyjmutí výrobku z formy),
- změkčovadla (poskytují polymerům tvárnost a ohebnost),
- tepelné stabilizátory (umožňují tvarování polymerů za tepla),
- světelné stabilizátory (absorbují ultrafialové záření a tím zabraňují degradaci polymerů),
- antioxidanty (zpomalují tepelně-oxidační stárnutí polymerů),
- antiozonanty (brání praskání polymerů působením ozónu),
- vulkanizační činidla (mají schopnost vytvářet vazby mezi řetězci polymeru),
- aktivátory síťování (zmenšují aktivační energii síťovací reakce),
- urychlovače síťování,
- vytvrzovací činidla,
- plniva, vyztužovadla, nadouvadla, pigmenty, opticky zjasňující látky, antistatické prostředky a další [30].

## **2.8 Kaučuk**

Kaučuky jsou elastomery a dělí se na kaučuky přírodní a syntetické. Jejich základní stavební jednotkou bývá *cis*-isopren [41].

### **2.8.1 Přírodní kaučuk**

Přírodní kaučuk (NR) je biopolymer, který je syntetizován více než dvěma tisíci rostlinami. Člověkem využívaný přírodní kaučuk je koagulovaný produkt, který se získává z mléčné sekrece (latexu) rostlin kaučukovníku brazilského (*Hevea brasiliensis*). Latex slouží jako ucpávací materiál při „hojení ran“ způsobených mechanickým poškozením rostliny, a proto se získává tzv. čepováním. Kůra stromu se poškodí šikmým řezem, pod který se umístí nádobka, do které latex vytéká. Složení přírodního latexu není vždy zcela stejné, závisí na stáří stromu, počasí, způsobu čepování atd. Přírodní kaučuk se skládá z jednotek isoprenu v *cis* konfiguraci, resp. kaučuk získávaný z kaučovníku brazilského je složen ze tří *trans*-isoprenových jednotek na jednom konci řetězce, na kterých je navázáno několik stovek až tisíc *cis*-isoprenových jednotek. Zde tvoří polyisopren asi 25-35 hm.%, dále 1-1,8 hm.% jsou

proteiny, 1-2 hm.% sacharidy, dále pak lipidy, anorganické látky, aminokyseliny, amidy a 50-70 hm.% je voda. Ačkoli zhruba dva tisíce rostlin syntetizuje *cis*-polyisopren, komerčně se využívá přírodní kaučuk z *H. brasiliensis* (asi 99 % světové produkce) a *Parthenium argentatum* neboli guayule (asi 1 % světové produkce). Asi 75 % produkce přírodního kaučuku se využívá k výrobě automobilových pneumatik. Dále se využívá pro těsnění, tlumiče a hadice. Největším producentem je Malajsie, Indonésie, Thajsko, Vietnam a Jižní Korea [30,41,42,43].

## 2.8.2 Syntetický kaučuk

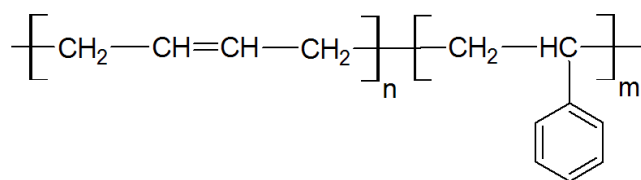
Syntetický kaučuk se vyrábí ze surovin získaných z ropy, uhlí a zemního plynu. Jedná se o polymer složený převážně z *cis* isoprenových jednotek v kombinaci s asi 10 % *trans*-isoprenu. Vyrábí se však syntetické kaučuky i z jiných sloučenin. Co se týče porovnávání vlastností, máme řadu druhů syntetických kaučuků, stejně tak jako do přírodních kaučuků lze přidat přísady, proto je třeba brát v úvahu vlastnosti kaučuků vzhledem k jejich použití. Vybrané vlastnosti lze vidět v Tab. 2.8-1. V současnosti se využívá více syntetický kaučuk, a to asi 65 % z celkové produkce kaučuků [30,41,42].

**Tab. 2.8-1** Porovnání vybraných vlastností přírodního a syntetického kaučuku [42]

	Přírodní kaučuk	Syntetický kaučuk
<b>Tvrdost (Shore A)</b>	25-95	10-95
<b>Teplotní odolnost (dlouhodobá) [°C]</b>	od -40 do 80	od -70 do 180
<b>Teplotní odolnost (krátkodobá) [°C]</b>	100	100-350
<b>Mez pevnosti v tahu [N/mm<sup>2</sup>]</b>	25	8-30
<b>Tažnost [%]</b>	800	150-800

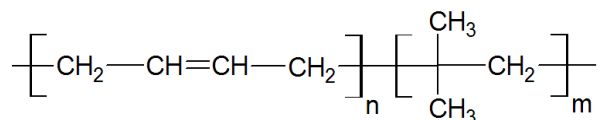
Co se týče vlastností jako je odolnost proti oděru, vodě, světlu a dalším vlivům má syntetický materiál v této oblasti větší potenciál. Jak již bylo zmíněno, vylepšování těchto vlastností u konkrétních druhů kaučuků závisí na jejich využití. Zatímco cena přírodního kaučuku se odvíjí od počasí, ceny a dostupnosti sazenic, ceny práce, pozemků a jejich dostupnosti, cena syntetického kaučuku se odvíjí převážně od ceny ropy a zemního plynu [42].

**Styren-butadienový kaučuk (SBR)** (Obr. 2.8-1) je levný syntetický kaučuk, který je pružný, má dobrou rázovou pevnost a je odolný proti oděru. Má ale špatnou odolnost proti slunečnímu záření, ozónu, páře a olejům. Jedná se o náhodný kopolymer butadienu a styrenu (10-25 %). Styren snižuje cenu a zlepšuje zmíněnou pevnost a odolnost proti oděru. Mezi hlavní využití SBR patří pneumatiky, lepidla, dopravní pásy, podrážky a jiné lisované výrobky [43,44].



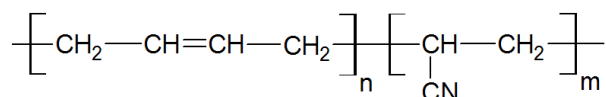
**Obr. 2.8-1** Styren-butadienový kaučuk [44]

**Isobutylen-isoprenový kaučuk (IIR)** (Obr. 2.8-2), známý jako **butylkaučuk**. Nabízí nízkou propustnost pro plyny a vlhkost a vynikající odolnost vůči teplu, počasí, ozónu, oděru atd. Vyrábí se kationtovou polymerací 1,1-dimethylethylenu (isobutylenu) a 0,5-2 % isoprenu za použití Lewisových kyselin jako katalyzátorů. Mezi aplikace IIR patří membrány, těsnění, uzávěry lahví, lepidla, těsnící hmoty a tmely, izolace vodičů a kabelů a další [43,44].



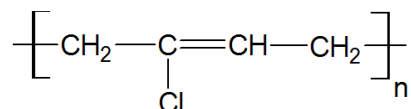
**Obr. 2.8-2** Isobutylen-isoprenový kaučuk [44]

**Akrylonitril-butadienový kaučuk (NBR)** (Obr. 2.8-3), zkráceně nitril, se vyrábí radikálovou polymerací butadienu s 15-45 % a akrylonitrilu. Dělí se na NBR s vysokým, středním a nízkým obsahem akrylonitrilu. Čím vyšší je jeho obsah, tím větší je odolnost vůči aromatickým uhlovodíkům, čím nižší je jeho obsah, tím je pružnější při nízkých teplotách. NBR se používají tam, kde je vyžadována odolnost proti olejům, například těsnění v přítomnosti olejů a benzínu. Dále se z něj vyrábí benzínové hadice, membrány a izolace vodičů [43,44].



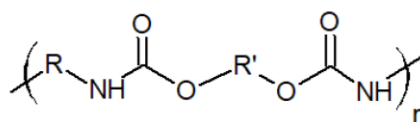
**Obr. 2.8-3** Akrylonitril-butadienový kaučuk [44]

**Chloroprenový kaučuk (CR)** (Obr. 2.8-4), známý také jako chlorbutadienový kaučuk nebo **Neoprene**. Komerční CR je většinou trans-1,4-polychloropren a vyrábí se radikálovou polymerací 2-chlorbuta-1,3-dienu. Jeho výjimečnou vlastností je samozhášení, má dobrou odolnost proti ozónu, olejům, alifatickým uhlovodíkům, ale horší odolnost proti kyselinám. CR má tendenci časem tvrdnout. Má horší mechanické vlastnosti než NR, ale vynikající chemickou odolnost. Využívá se na těsnění, hadice, izolace kabelů, kombinézy, ortopedické ortézy a další [43,44].



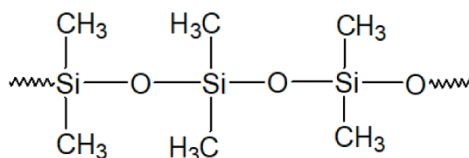
**Obr. 2.8-4** Chloroprenový kaučuk [44]

**Polyuretany (PU)** (Obr. 2.8-5) mohou být reaktoplasty, termoplasty i elastomery. Vznikají z organického diisokyanátu s diolovou sloučeninou. Vlastnosti PU závisí na struktuře polymerního řetězce, většina elastomerních PU jsou na bázi polyesterů nebo polyetherů. Mezi PU se díky chemické variabilitě řadí široké množství produktů. Mezi elastomery se řadí například kola a pneumatiky pro vysokozdvizné vozíky, skateboardy nebo horské dráhy. V automobilovém průmyslu to mohou být nárazníky, blatníky, volant, těsnění dveří, oken, kufru a čelního skla [43,44].



**Obr. 2.8-5** Polyuretan [44]

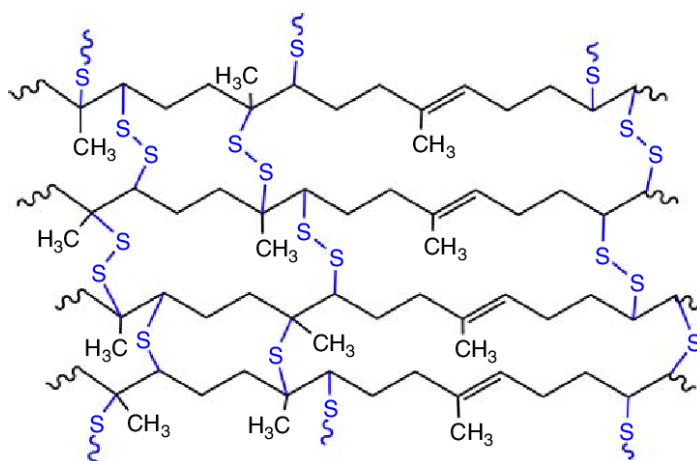
**Silikonový kaučuk (Q)** (Obr. 2.8-6), neboli polymethyl silikon, je tepelně stabilní anorganický polymer s řetězcem tvořeným výhradně vazbami křemík-kyslík. Jsou pružné a odolné proti ozónu, slunečnímu záření a mnoha chemikáliím. Obvykle jsou využívány ve farmaceutickém, lékařském, automobilovém a leteckém průmyslu. Mezi časté aplikace patří chirurgické implantáty, formy na pečení, elektrické izolace, těsnění a hadičky [43,44].



**Obr. 2.8-6** Silikonový kaučuk [44]

### 2.8.3 Vulkanizace

Vulkanizace je chemický proces, který přeměňuje řetězce kaučuků na sesíťené polymery (Obr. 2.8-7). Nejběžnějším vulkanizačním činidlem je síra, která má schopnost mezi řetězci polymerů vytvářet příčné vazby. Pro gumárenské účely je používána síra krystalická tvořená osmičlennými kruhy atomů síry ( $S_8$ ) nebo forma polymerní. V této formě se využívá pro vulkanizaci NR, SBR, NBR, IIR a některých dalších syntetických kaučuků. Do měkké pryže se přidává 0,5 až 4 *ds* síry, k NR 2 až 2,5 *ds* k SBR a NBR 1,5 až 2 *ds* a do tvrdé pryže 35 až 50 *ds*. Jako doplňující činidlo pro zlepšení odolnosti produktu za zvýšených teplot se někdy používá selen nebo telur. Dalšími vulkanizačními činidly jsou donory síry (např. disulfidy, polysulfidy), reaktoplastické pryskyřice (např. fenolformaldehydové, epoxidové), chinondioxim, peroxidy (v případě nasycených kaučuků, které nelze vulkanizovat sírou), diaminy (k vulkanizaci fluorouhlíkových kaučuků), oxidy kovů (k vulkanizaci chloroprenového kaučuku) atd. Reakce vulkanizačního činidla s kaučukem může být v praxi velmi pomalé, proces může být neekonomický a může docházet k degradaci vlivem dlouhodobého vystavení vysokým teplotám a kyslíku. Proto se do procesu vulkanizace přidávají tzv. urychlovače. Jedná se hlavně o sulfenamidy, thiazoly, guanidiny, thiuramsulfidy apod. Bohužel tyto urychlovače produkují nitrosaminové sloučeniny, které jsou považovány za karcinogenní. V současné době se výzkum zaměřuje na vývoj nových urychlovačů vulkanizace kaučuku s vysokou účinností, netoxičností a šetrností k životnímu prostředí. Před vulkanizací nemá přírodní kaučuk téměř žádnou aplikační hodnotu, jelikož má nevulkanizovaný kaučuk relativně špatné mechanické vlastnosti a není příliš odolný. Po vulkanizaci se výrazně mění vlastnosti kaučuku, má lepší mechanické vlastnosti a přechází v elastickou pryž [30,44,45].



**Obr. 2.8-7** Znázornění sesíťeného polyisoprenu vyrobeného vulkanizací sírou [46]



#### 2.8.4 Plniva do kaučukových směsí

Jak bylo zmíněno v kapitole 2.7. existuje velké množství přísad do gumárenských směsí. Plniva jsou velmi důležité přísady v kaučukových směsích, ovlivňují výrazně vlastnosti konečného výrobku a jeho přidání může mít i pozitivní ekonomický vliv. Zlepšují odolnost proti oděru, roztržení, praskání, teple, stárnutí a zvyšují pevnost, a to díky vmísení jemně rozmělněných (minerálních) částic do struktury kaučuku. Plniva do kaučuků lze jednoduše rozdělit na **saze** a **světlá plniva**. Saze jsou obsaženy ve většině pryžových výrobků. Gumárenské saze se vyrábějí z odpadních olejů a dehtu po tepelném zpracování ropy a uhlí. Obsahují 96 až 99 % uhlíku, 0,1 až 3,5 % kyslíku a zbytek tvoří vodík. Čím více obsahují saze kyslíku, tím jsou kyselejší a zpomalují sirnou vulkanizaci. Saze zvyšují tuhost, pevnost a odolnost vůči oděru, vodivé saze zase dělají z pryže elektricky vodivý materiál. Světlá plniva jsou obvykle anorganická plniva, která se využívají k ovlivnění vlastností bílé nebo světle zbarvených gumárenských výrobků. Velký ztužující účinek má oxid křemičitý, který se využívá pro silikonové kaučuky, avšak zpomaluje sirnou vulkanizaci. Dále se používá kaolín (hydratovaný oxid hlinitý), křemičitan vápenatý, mletá křída (přírodní uhličitan vápenatý). Mletý baryt (síran barnatý) má vysokou hustotu, a proto méně propouští záření. Využívá se tedy pro výrobu ochranných pomůcek pro práci s vysokoenergetickým zářením [30,47].

### 3 Experimentální část

V této části práce je popsáno složení a příprava gumárenských směsí včetně procesu míchání. Dále je charakterizována střídavá a jednosměrná vodivost a jsou popsány naměřené parametry těchto vodivostí včetně grafů, také jsou uvedeny stanovené termofyzikální parametry.

#### 3.1 Použité chemikálie

Pro porovnávání byly připraveny dvě směsi, první standard S a druhá s obsahem CNT. Složení jednotlivých směsí pro první stupeň míchání jsou níže v Tab. 3.1-1 a Tab. 3.1-2.

**Tab. 3.1-1** Složení směsi standardu S

Složky standardu S	Obsah [dsk]
NR plastifikovaný	100,0
N660	27,6
ZnO	2,1
Gumodex	3,4

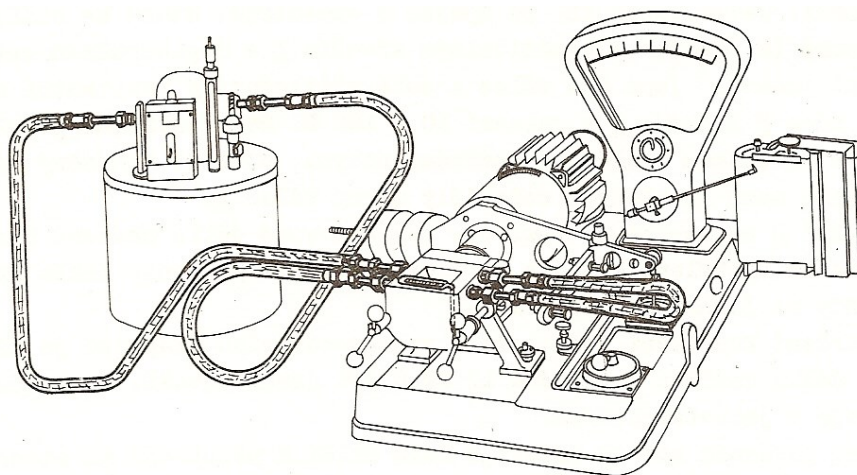
**Tab. 3.1-2** Složení směsi s obsahem CNT

Složky směsi s CNT	Obsah [dsk]
NR plastifikovaný	100,0
N660	27,6
Gumodex	13,8
CNT	1,0

Použitá složka N660 jsou saze od výrobce Cabot, CS CABOT Valašské Meziříčí, ČR. Složka Gumodex je změkčovaadlo ze směsi ropných uhlovodíků od výrobce Lubocons Chemical, s.r.o. a CNT byly koupeny od společnosti Nanocyl.

#### 3.2 Postup přípravy gumárenské směsi

Plastograf Brabender (Obr. 3.2-1) se skládá z motoru s variátorem a dynamometrem, který pohání určitou rychlostí rotory hnětací komory. Pohonná jednotka plastografu Brabender dovoluje měnit rozsah otáček v rozmezí od 1 až do 300 otáček za minutu a umožňuje snímat krouticí moment v rozmezí od 0 do 200 N·m. Měřicí zařízení je temperováno pomocí topné kapaliny z termostatu nebo přímým elektrickým ohřevem.



**Obr. 3.2-1** Plastograf Brabender

Během prvního stupně se nasekané kaučuky, přísady a uhlíkaté materiály nejprve naváží na laboratorních váhách. Po vložení do komory je míchání velmi intenzivní a probíhá 2,5 až 4 minuty. Vlastnímu míchání může předcházet plastikace kaučuku (hlavně NR). Následně se základ prvního stupně vypustí a nechá vychladit.

Během druhého stupně míchání gumárenské směsi se k zamíchanému prvnímu stupni přimíchává vulkanizační systém (vulkanizační činilo, urychlovač vulkanizace a inhibitor). Míchání trvá asi 3 minuty a teplota by neměla přesáhnout 115 °C. Teplá směs se buď hned zpracovává anebo se po ochlazení uskladní.

Následně dochází k lisování. Lisování je tvarování účinkem tlaku za zvýšené teploty (150 °C). Tvar výlisku je vymezen tvarem formy, která může být součástí lisu či samostatně vkládanou komponentou. Vulkanizační lis musí během celého průběhu lisování zaručovat rovnoměrný tlak (3,5 MPa) na celé ploše formy. Forma je složená z krycí desky a tvárnice pro umístění vzorku. Vylisované vzorky musí mít konstantní rozměr a tloušťku. Nakonec se z vylisovaného vzorku vypočítá skutečná optimální doba vulkanizace podle vzorce (3):

$$t_{02} = t_{90} + 2 \quad (3)$$

kde  $t_{90}$  je optimální čas vulkanizace.

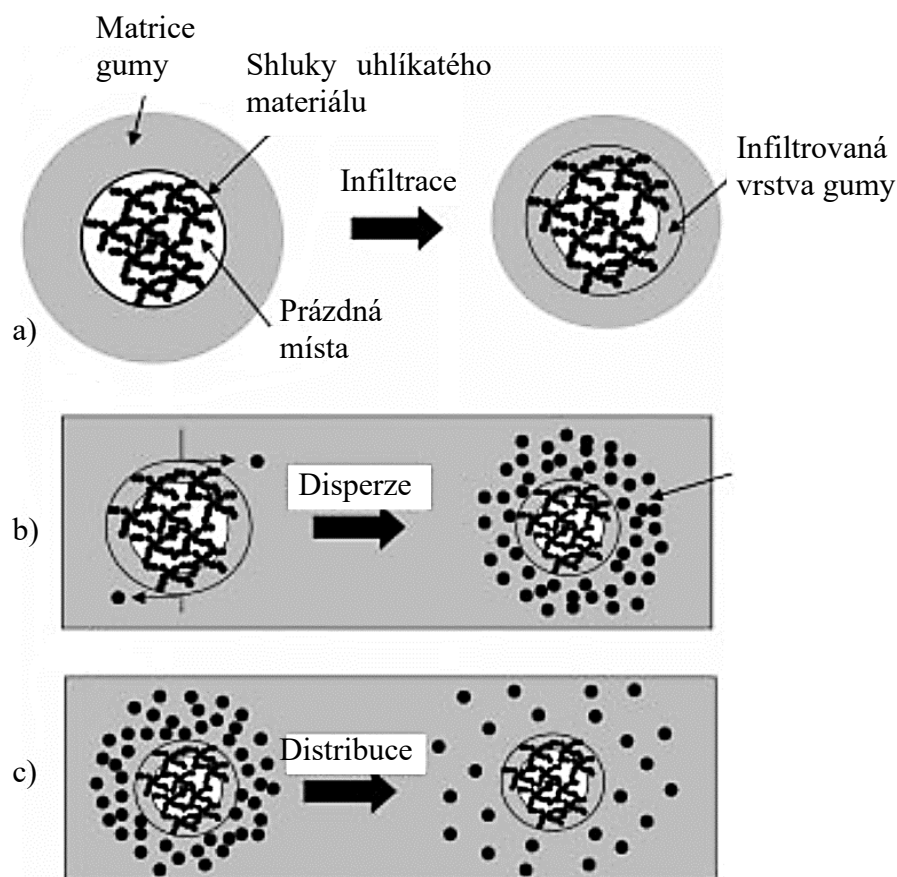
Z pásu připravené směsi se zhotoví destičky s rozměry, které odpovídají rozměrům dutin formy. Lis se uzavře a forma se vyhřeje na teplotu vulkanizace, která se udržuje nejméně 20 minut s přesností  $\pm 1$  °C. Teplota lisu se kontroluje termočlánekem nebo teploměrem, které jsou umístěné ve zvláštních otvorech v deskách lisu. Lis se otevře, do formy se vloží předlisky a lis se opět rychle zavře, aby se forma co nejméně ochladila. Doba vulkanizace je doba od

začátku působení plného tlaku do okamžiku, kdy je tlak uvolněný. Lis se otevře, vyberou se vulkanizované destičky a ochladí se na kovovém povrchu tak, aby nedošlo k jejich znehodnocení.

### 3.3 Disperze uhlíkových materiálů během procesu míchání

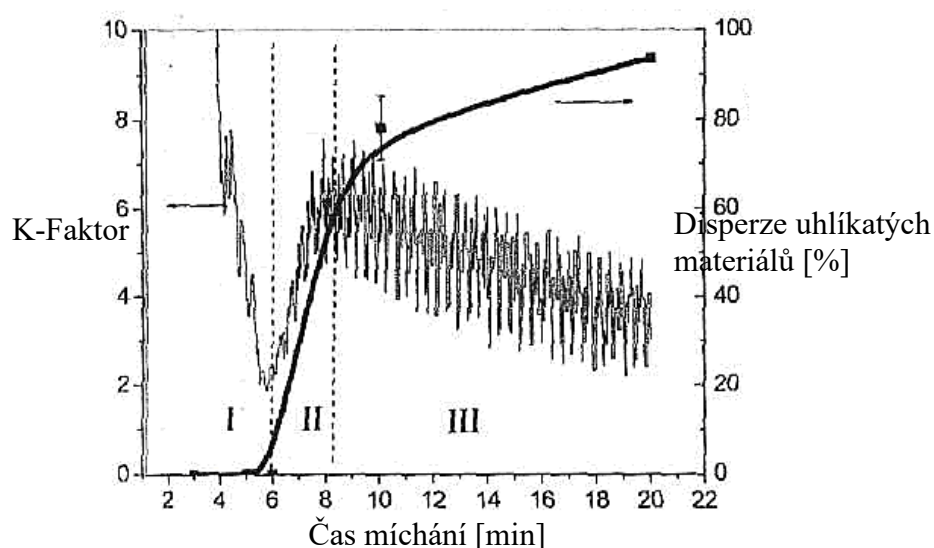
Pro technické aplikace je míchání gumových směsí nutností. Mnoho přísad se používá ke zlepšení vlastností, ke snížení nákladů, ke zlepšení zpracovatelnosti atd. Konečná struktura směsi závisí na procesu míchání, a tedy dobrá disperze uhlíkatých materiálů je podstatná pro dobrou kvalitu výsledného produktu.

Proces míchání je znázorněn na Obr. 3.3-1. Po přidání uhlíkatého materiálu do matrice gumy nejprve dochází k infiltraci. Následně dochází k oddělení malých aglomerátů uhlíkatého materiálu od aglomerátů velkých, které vytvářejí tzv. „mraky“. Tyto mraky nejsou detekovatelné optickou mikroskopií. „Mraky“ aglomerátů se mohou navzájem dotýkat a vytvářet spolu síť, což vede k růstu vodivosti. Díky vnějším silám během míchání následně dochází k distribuci sazí přes gumovou matici [48].



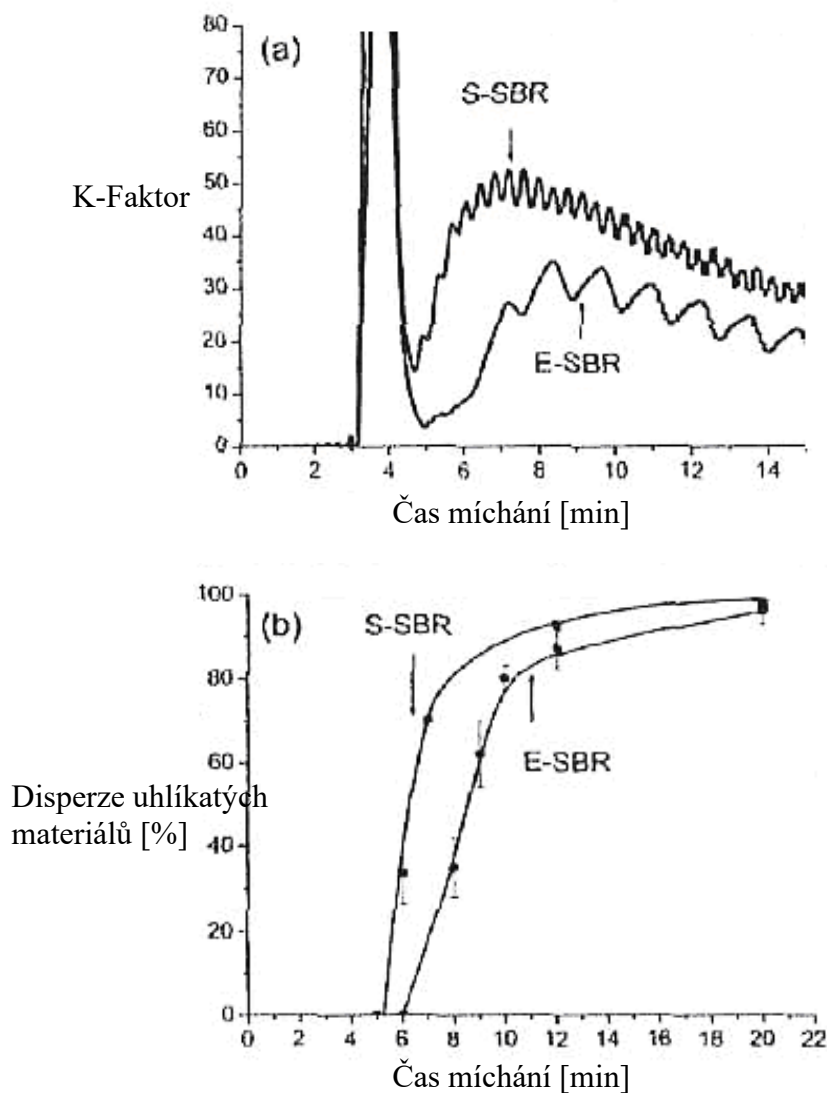
**Obr. 3.3-1** Schéma procesu míchání (infiltrace, disperze a distribuce) uhlíkatých materiálů v gumě [48]

Disperze uhlíkatých materiálů v gumě má vliv i na vodivost, která je charakterizována třemi specifickými stavy. Ve stavu I jsou v okolí senzoru elektrické vodivosti volné uhlíkaté materiály, které zapříčiňují zkratování elektrod, z tohoto důvodu můžeme pozorovat vysokou elektrickou vodivost. Objem volných CNT však postupně klesá, a tím klesá i elektrická vodivost. Ve stavu II hodnoty vodivosti směsi opětovně rostou a roste také disperze sazí. Pro tento stav je charakteristická infiltrace gumy do aglomerátů a disperze sazí, přičemž disperze přestává být dominantní a elektrická vodivost dosahuje svého maxima. Tento stav se označuje jako BIT (*Black Incorporation Time*) a za touto částí (maximem) ve stavu III se rychlosti disperze uhlíku zmenšuje. Malé agregáty se zde redistribuují a pozorovatelný pokles elektrické vodivosti je zapříčiněn lepší distribucí malých agregátů přes gumovou matici, což znamená rostoucí vzdálenost mezi jednotlivými agregáty (Obr. 3.3-2) [48].



**Obr. 3.3-2** Disperze sazí a elektrická vodivost v závislosti na čase míchání [48]

Za účelem analýzy vlivu větvení polymerů na průběh elektrické vodivosti byly připraveny vzorky lineárního S-SBR (*Solution Styren Butadien Rubber*) a rozvětveného E-SBR (*Emulsion Styren Butadien Rubber*) kaučuku a následně porovnány jejich vlastnosti. Efekt větvení a závislost elektrické vodivosti na čase je znázorněn na Obr. 3.3-3a. Maximum elektrické vodivosti u S-SBR nastává dříve než pro E-SBR, což znamená, že S-SBR vykazuje vyšší infiltrační rychlost. Na Obr. 3.3-3b jsou znázorněny změny hodnot disperze S-SBR a E-SBR v závislosti na čase míchání, kde disperzní index S-SBR roste již při nízkých časech míchání, zatímco E-SBR vykazuje pomalejší rozvoj disperze sazí [48].



**Obr. 3.3-3** Vliv lineární a větvené struktury kaučuku: a) na průběh elektrické vodivosti, b) na disperzi sazí [48]

### 3.4 Střídavá elektrická vodivost

Dielektrika jsou materiály, ve kterých nejsou volně pohyblivé elektrické náboje. Z hlediska pásové teorie pevných látek má dielektrikum šířku zakázaného pásu větší než 3 eV. V čistém dielektriku jsou tedy všechny elektrické náboje vázané ke svým atomům, resp. molekulám. Jestliže vložíme dielektrikum do elektrického pole, vázané elektrony se nezačnou pohybovat, ale pouze dojde ke změně jejich rozložení. Kladné náboje se posunou ve směru intenzity elektrického pole a záporné v opačném směru. Tento děj nazýváme elektrická polarizace dielektrika. Je známo několik druhů polarizace. V případě polarizace orientační dochází k natočení molekul polárních dielektrik, kde jedná část molekuly nese kladný náboj a druhá záporný. Při elektronové polarizaci dochází k deformaci elektronového obalu atomu.

Těžiště kladného elektrického náboje se posouvá ve směru intenzity a naopak, oba náboje se v atomu tedy od sebe vzdalují. My budeme uvažovat izotropní látky, ve kterých dominuje polarizace iontová. Při této polarizaci dochází k přeměně nepolárních molekul na polarizované vzájemným posunutím těžišť nábojů [49].

Jestliže  $\mathbf{R}^{(+)}$  je polohový vektor těžiště kladného náboje a  $\mathbf{R}^{(-)}$  je polohový vektor těžiště záporného náboje, potom pro nepolarizovanou látku platí rovnice (4):

$$\mathbf{R}^{(+)} \equiv \mathbf{R}^{(-)} \quad (4)$$

a pro polarizovanou látku platí rovnice (5):

$$\mathbf{R}^{(+)} \neq \mathbf{R}^{(-)}. \quad (5)$$

Polarizaci látky charakterizujeme vektorem polarizace  $\mathbf{P}$ , pro který platí (6):

$$\mathbf{P} = \rho^{(+)} \mathbf{u} \quad (6)$$

kde  $\rho^{(+)}$  je hustota kladného náboje a kde vektor  $\mathbf{u}$  je rozdíl polohových vektorů těžišť kladného a záporného náboje, jedná se tedy o vektor posunutí těžiště kladného náboje vzhledem k těžišti náboje záporného.

Pro dielektrikum v elektrickém poli o intenzitě  $\mathbf{E}$  platí (7):

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \kappa \mathbf{E} \quad (7)$$

kde  $\varepsilon_0$  je permitivita vakua a  $\kappa$  je susceptibilita.

Vektor elektrické indukce  $\mathbf{D}$  je definován vztahem (8):

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \varepsilon_0 (1 + \kappa) \mathbf{E} \quad (8)$$

a jestliže zavedeme relativní permitivitu  $\varepsilon_r$ , pro kterou platí (9), (10):

$$\varepsilon_r = (1 + \kappa) \quad (9)$$

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \quad (10)$$

pak po dosazení (9) a (10) do rovnice (8) dostáváme vztah (11):

$$\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E} \quad (11)$$

Vzhledem k tomu, že v izotropním dielektriku leží vektory  $\mathbf{E}$ ,  $\mathbf{D}$ , a  $\mathbf{P}$  na stejné přímce, můžeme používat jejich skalární vyjádření.

Jestliže se dielektrikum nachází ve střídavém elektrickém poli intenzity  $E$ , pak elektrické náboje kmitají s úhlovou frekvencí  $\omega$  a platí (12):

$$E = E_0 e^{i\omega t}, \quad (12)$$

kde  $E_0$  je amplituda,  $i$  je imaginární složka a  $t$  je čas. Tento kmitavý pohyb je tlumený silami vnitřního tření, což se makroskopicky projevuje ve ztrátě elektrické energie (dochází k přeměně na teplo) a dochází k tzv. dielektrickým ztrátám. Dielektrické ztráty můžeme kvantitativně hodnotit pomocí ztrátového úhlu, který získáme rozložením komplexní relativní permitivity ( $\varepsilon^*$ ) na reálnou ( $\varepsilon'$ ) a imaginární část ( $\varepsilon''$ ) (13):

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i \cdot \varepsilon''. \quad (13)$$

Po dosazení rovnice (12) do (11) dostáváme vztah (14):

$$D = \varepsilon E_0 e^{i\omega t} = D_0 e^{i(\omega t - \delta)}, \quad (14)$$

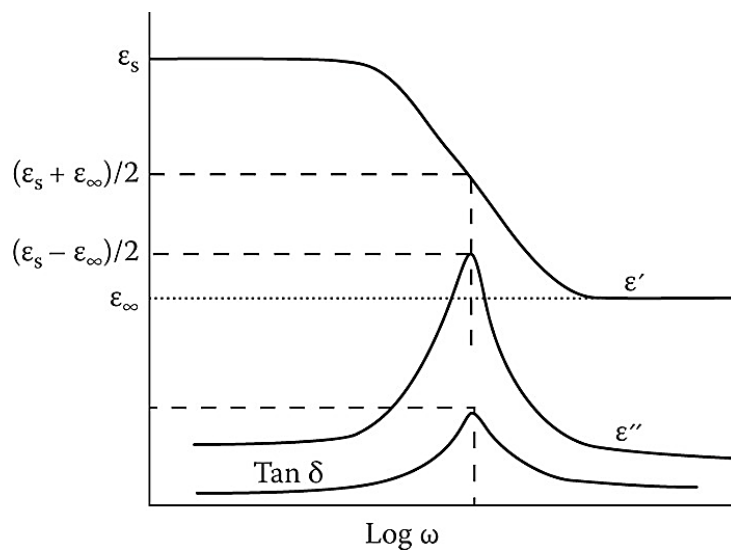
kde  $\delta$  je tzv. ztrátový úhel, pro který platí (15), (16) (Obr. 3.4-1):

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon'' \cdot E_0}{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon' \cdot E_0} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (15)$$

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\sigma}{\omega \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon'} \quad (16)$$

$$\varepsilon'' = \frac{\sigma}{\omega \cdot \varepsilon_0} \quad (17)$$

kde  $\sigma$  je konduktivita [50,51,52,53].



**Obr. 3.4-1** Průběh složek komplexní relativní permitivity a  $\operatorname{tg} \delta$  v závislosti na frekvenci [53]



Výše uvedené principy se týkají pouze čistých dielektrik. Naše úvahy je však třeba doplnit pro případ, že dielektrikum obsahuje volné náboje.

Vedení elektrického proudu popsal James Clerk Maxwell ve své 4. rovnici nazývané Ampérův zákon, kde zavedl tzv. posuvný proud  $\partial \mathbf{D} / \partial t$  (18):

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{J} \quad (18)$$

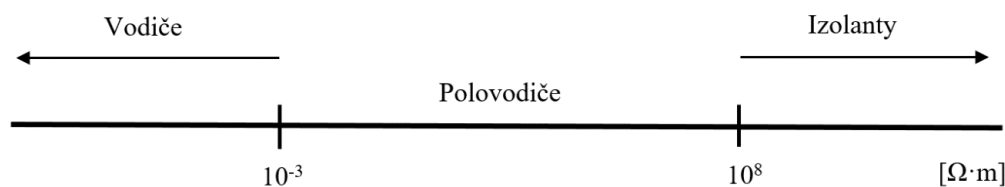
kde  $\nabla$  je diferenciální operátor ve vektorové analýze, který zároveň se symbolem vektorového součinu reprezentuje rotaci vektorového pole,  $\mathbf{H}$  je vektor intenzity magnetického pole,  $\mathbf{D}$  je vektor elektrické indukce,  $t$  je čas, a  $\mathbf{J}$  je vektor hustoty elektrického proudu. Celková hustota elektrického proudu je součtem hustoty elektrického proudu  $\mathbf{J}$  a posuvného proudu [54].

Když do Ohmova zákona v diferenciálním tvaru dosadíme rovnici (12) a vektor elektrické indukce vyjádříme rovnicí (11) pak po úpravě a dosazení vyjádření komplexní permitivity (13) získáváme (19):

$$\overrightarrow{J_{celk.}} = [(\sigma + \omega \varepsilon'') + i \varepsilon' \omega] \cdot E_0 e^{i \omega t}. \quad (19)$$

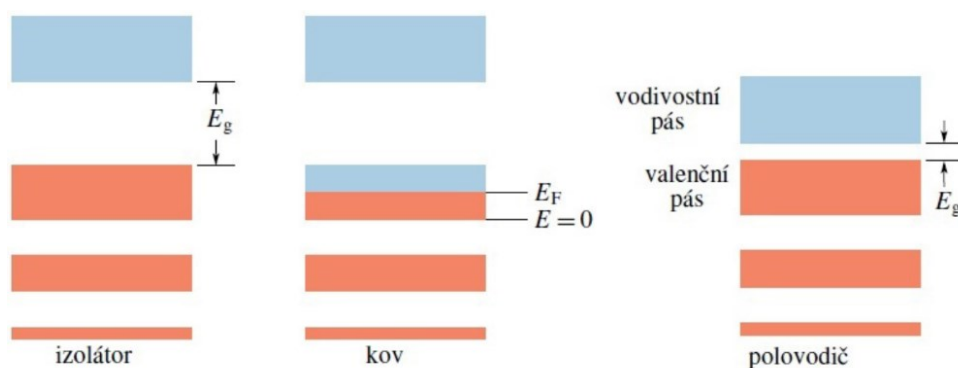
### 3.5 Jednosměrná elektrická vodivost

Materiály lze podle jejich schopnosti vést elektrický proud rozdělit na vodiče, polovodiče a izolanty. Elektrickým proudem myslíme uspořádaný proud nabitých částic, tedy elektronů nebo iontů. V kovových vodičích vedou elektrický proud elektrony, zatímco v polovodičích to kromě elektronů mohou být i kladné díry. U vodičů je hodnota rezistivity přímo úměrná velikosti elektrického proudu, u polovodičů platí nepřímá úměrnost. Mírou toho, jak dobře materiál vede elektrický proud, lze vyjádřit hodnotou rezistivity (Obr. 3.5-1) [51].



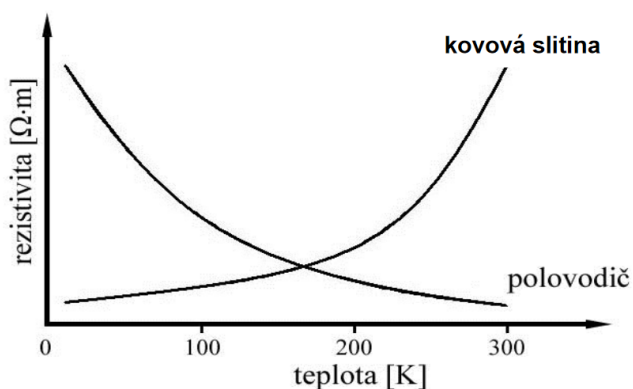
**Obr. 3.5-1** Porovnání hodnot rezistivity vodičů, polovodičů a izolantů

Vlastnosti pevných látek jsou určeny pásovou strukturou (Obr. 3.5-2), tedy to, jestli je materiál vodič nebo izolant je dáno strukturou jeho energetických pásů. Mezi těmito pásy se nacházejí mezery, které se také nazývají pásy zakázaných energií  $E_g$  neboli zakázané pásy. Jedná se o mezeru, jejíž hodnot energie nemůže nabývat žádný elektron. Zakázaný pás je u izolantu velmi široký a k excitaci elektronu by bylo třeba dodat větší množství energie, než je tomu například u polovodičů. Aby elektrony vedly elektrický proud, musí být excitovány do vyšší hladiny, musí tedy učinit tzv. kvantový skok. Pás vzniklý z hladiny valenčních elektronů se nazývá valenční. Vodivostní pás leží nad valenčním pásem, má tedy vyšší energii. Jedná se o oblast dovolených energií elektronů, která umožňuje jejich volnou pohyblivost v látce, mohou tedy přenášet elektrický náboj. Valenční a vodivostní pás se u kovů vždy překrývá. Nejvyšší obsazená hladina elektrony při  $T = 0 \text{ K}$  je tzv. Fermiho hladina s energií  $E_F$ , pro vyšší teploty platí, že se jedná o hladinu s pravděpodobností obsazení 50 % [51,55,56].



**Obr. 3.5-2** Pásová struktura pevných látek [51]

Nejen rozdílné hodnoty konduktivit vodičů a polovodičů ale rovněž rozdílnou teplotní závislost (Obr. 3.5-3) vysvětluje právě pásová struktura pevných látek.



**Obr. 3.5-3** Závislost rezistivity na teplotě [56]

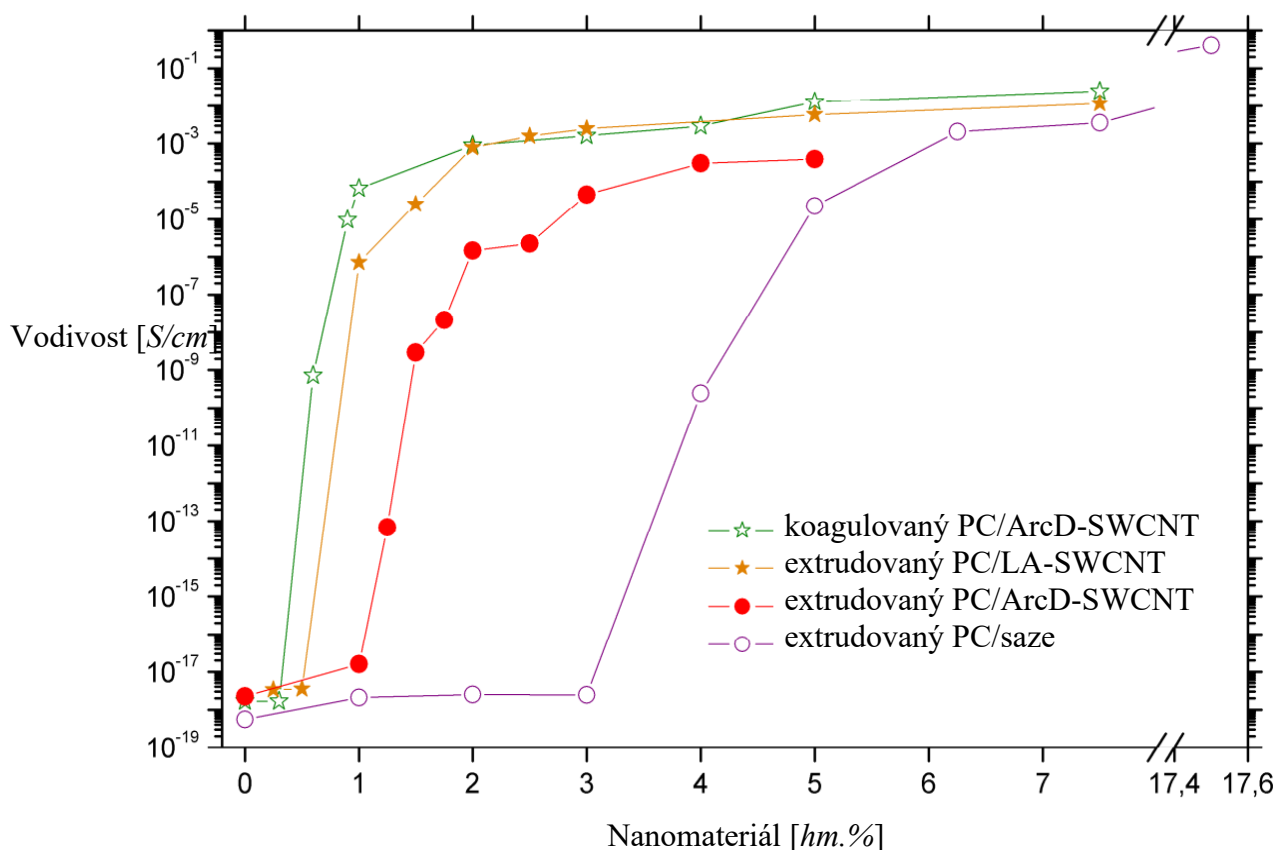
V kovech je vodivostní pás zaplněn do poloviny nebo se dovolené pásy překrývají. S rostoucí teplotou roste amplituda kmitů elektronů a zvyšuje tak pravděpodobnost srážek mezi nimi, díky čemuž roste rezistivita. Pro polovodiče vlastní je charakteristická změna koncentrace nosičů náboje způsobená tepelnou aktivací. Dochází přitom k excitaci elektronů do vodivostního pásu z pásu valenčního za vzniku děr [56].

Teplotní závislost polovodičů lze popsat rovnicí (21):

$$\ln \frac{\sigma}{\sigma_0} = -\frac{\Delta E}{2kT} \quad (21)$$

kde  $\sigma$  je vlastní specifická elektrická vodivost polovodičů,  $\sigma_0$  a  $k$  jsou konstanty,  $\Delta E$  je energie zakázaného pásu a  $T$  je teplota [51,57].

Polymerní materiály jsou izolanty, avšak je možné získat elektricky vodivé materiály na bázi polymerů, a to přípravou elektricky vodivých kompozitů. Příměsemi mohou být kovové částice (pro dosažení extrémních vodivostí lze použít například koloidní částice stříbra), nejčastěji jsou používány různé formy uhlíku (saze, grafít), v našem případě CNT. Při zvyšování koncentrace vodivého plniva se také zvyšuje vodivost kompozitu v důsledku rychlejšího přeskoku elektronů mezi shluky vodivého plniva. Počet těchto aglomerátů a jejich velikost se s rostoucí koncentrací plniva zvyšuje. Na Obr. 3.5-4 lze vidět závislost vodivosti na obsahu a typu plniva, mezi 1 až 3 hm.% SWCNT v polykarbonátu (PC) je patrný výrazný nárůst vodivosti, v případě sazí mezi 3 až 6 hm.%. Porovnávané SWCNT byly připraveny pomocí obloukového výboje (ArcD) a laserovou ablací (LA) [58].



**Obr. 3.5-4** Závislost vodivosti materiálu na obsahu a typu plniva [58]

### 3.6 Tepelné parametry

Pro určení termofyzikálních parametrů (součinitele teplotní vodivosti, součinitele tepelné vodivosti a měrné tepelné kapacity) byla použita termovizní kamera. Zmíněné parametry jsou určovány z chladnutí vzorku v průběhu konstantní deformace vzorku pomocí software Matlab. Výsledky měření jsou v Tab. 3.6-1. Z tabulky je patrné, že ve směsi s SWCNT vzrostla difuzivita (součinitel teplotní vodivosti) a součinitel tepelné vodivosti. Měrná tepelná kapacita v porovnání s referenčním vzorkem S klesla.

**Tab. 3.6-1** Výsledky měření tepelných parametrů gumárenských směsí S a s SWCNT

Tepelný parametr	Referenční vzorek S	Vzorek s SWCNT
Součinitel teplotní vodivosti $\alpha$	$1,966 \cdot 10^{-7}$	$2,761 \cdot 10^{-7}$
Součinitel tepelné vodivosti $\lambda$	0,358	0,365
Měrná tepelná kapacita $c_p$	1 691	1 253

### 3.7 Elektrické vlastnosti

#### 3.7.1 Střídavá elektrická vodivost

K měření parametrů střídavé elektrické vodivosti byl použit RCL metr *Fluke PM 6306* (Obr. 3.7-1, Obr. 3.7-2). Požadované měření proběhlo pomocí programu *Fluke*, kde byla zaznamenávána závislost elektrické kapacity a elektrického odporu na frekvenci. Hodnoty  $\varepsilon'$ ,  $\varepsilon''$  a  $\tan\delta$  byly vypočteny z naměřených hodnot kapacit a odporu.

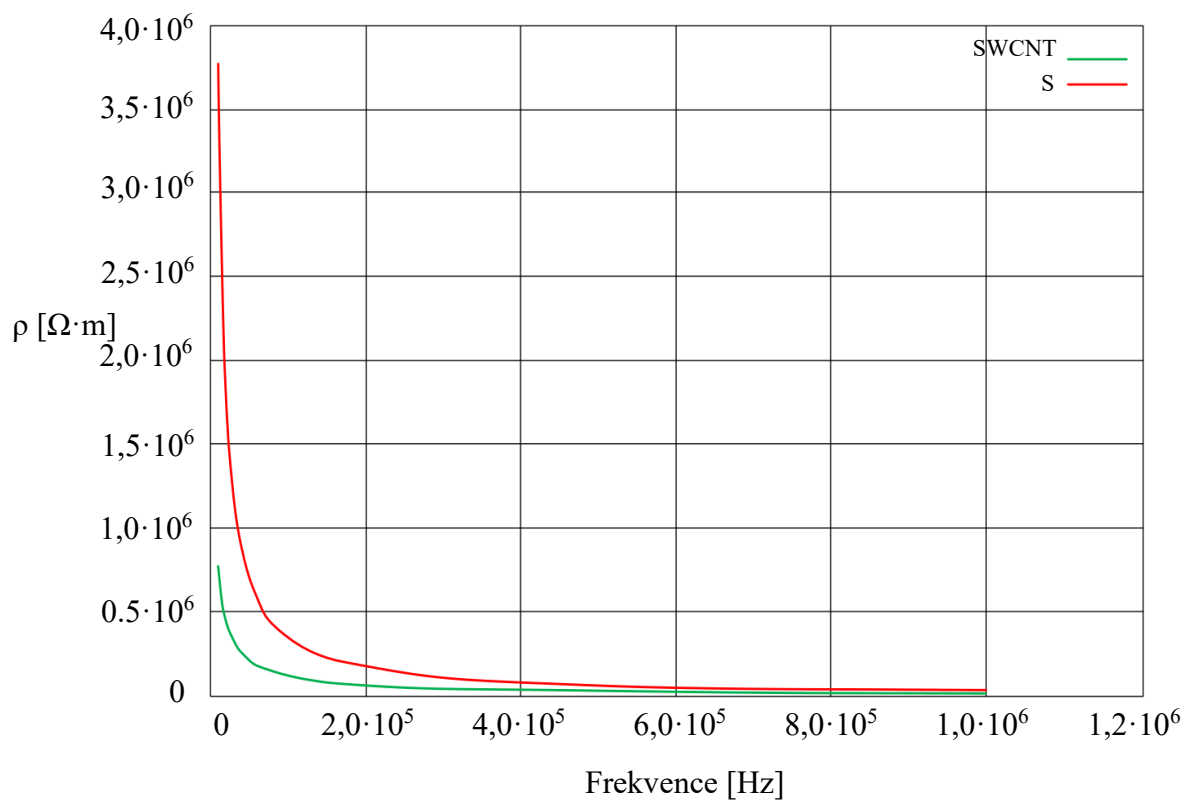


Obr. 3.7-1 RCL metr *Fluke PM 6306*

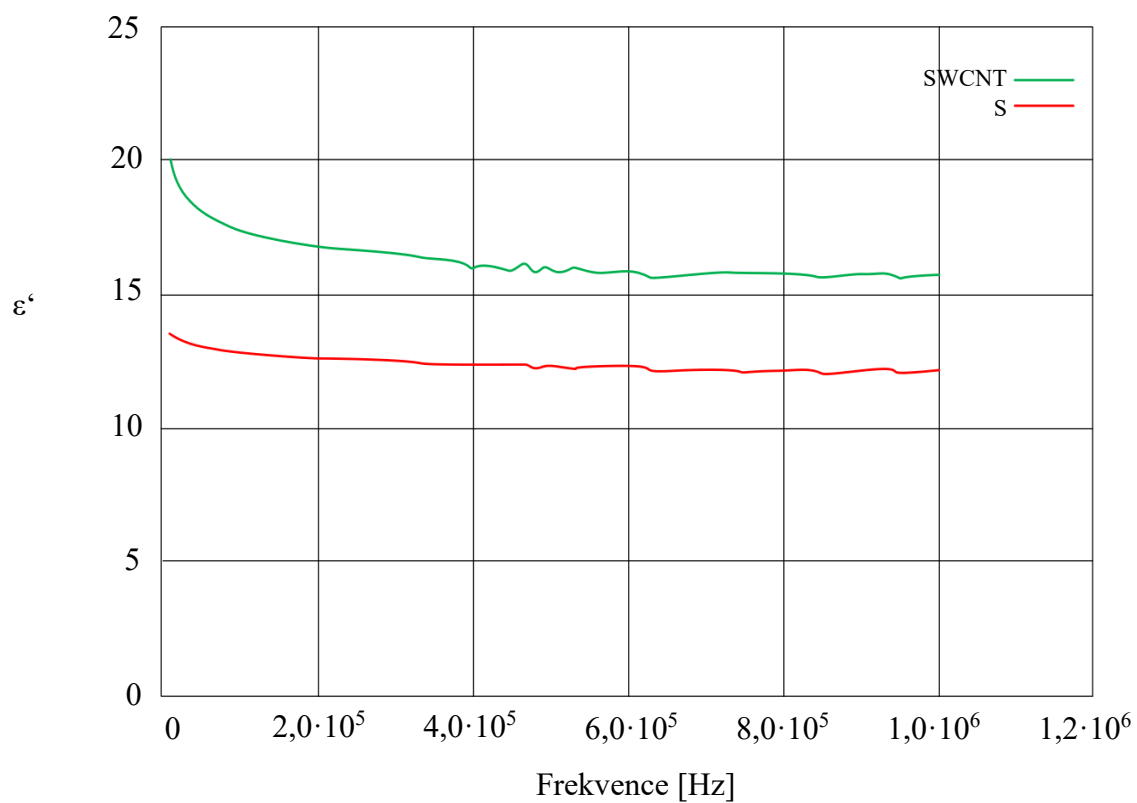


Obr. 3.7-2 Aparatura k měření parametrů střídavé elektrické vodivosti

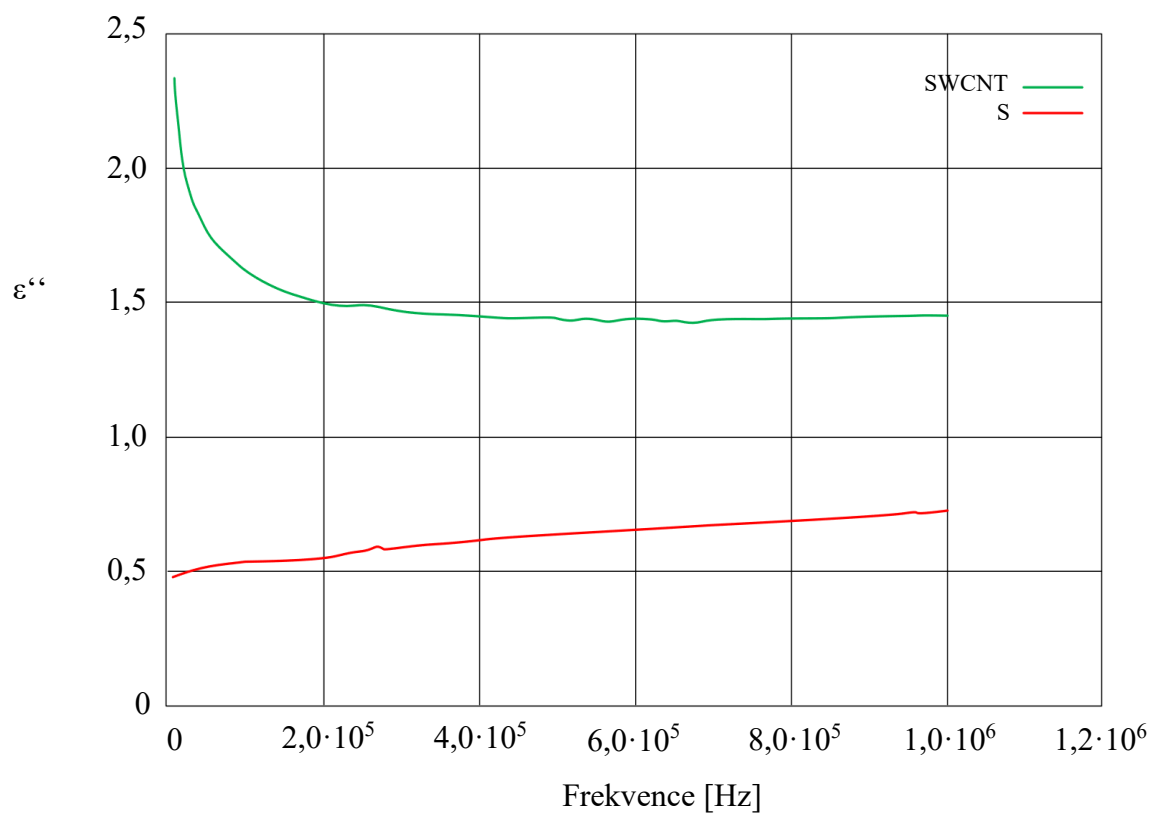
Na Obr. 3.7-3 až Obr. 3.7-10 jsou znázorněny závislosti  $\rho$ ,  $\varepsilon'$ ,  $\varepsilon''$ ,  $\tan\delta$ . Cílem měření elektrických vlastností bylo prozkoumání homogenity jednotlivých vzorků. Z tohoto důvodu byly vytvořeny dva vzorky jak pro standard, tak pro směs s SWCNT, které byly vyseknuty ze stejného původního vzorku o velikosti 15x15 cm v opačných rozích. Při porovnání grafů vzorku 1 a 2 lze pozorovat podobné průběhy závislostí, nejsou však totožné, což vyvrací dokonalou homogenitu původního vzorku. V porovnání vzorku SWCNT a S je patrné, že hodnoty  $\varepsilon'$ ,  $\varepsilon''$ ,  $\tan\delta$  pro vzorek SWCNT velmi vzrostli.



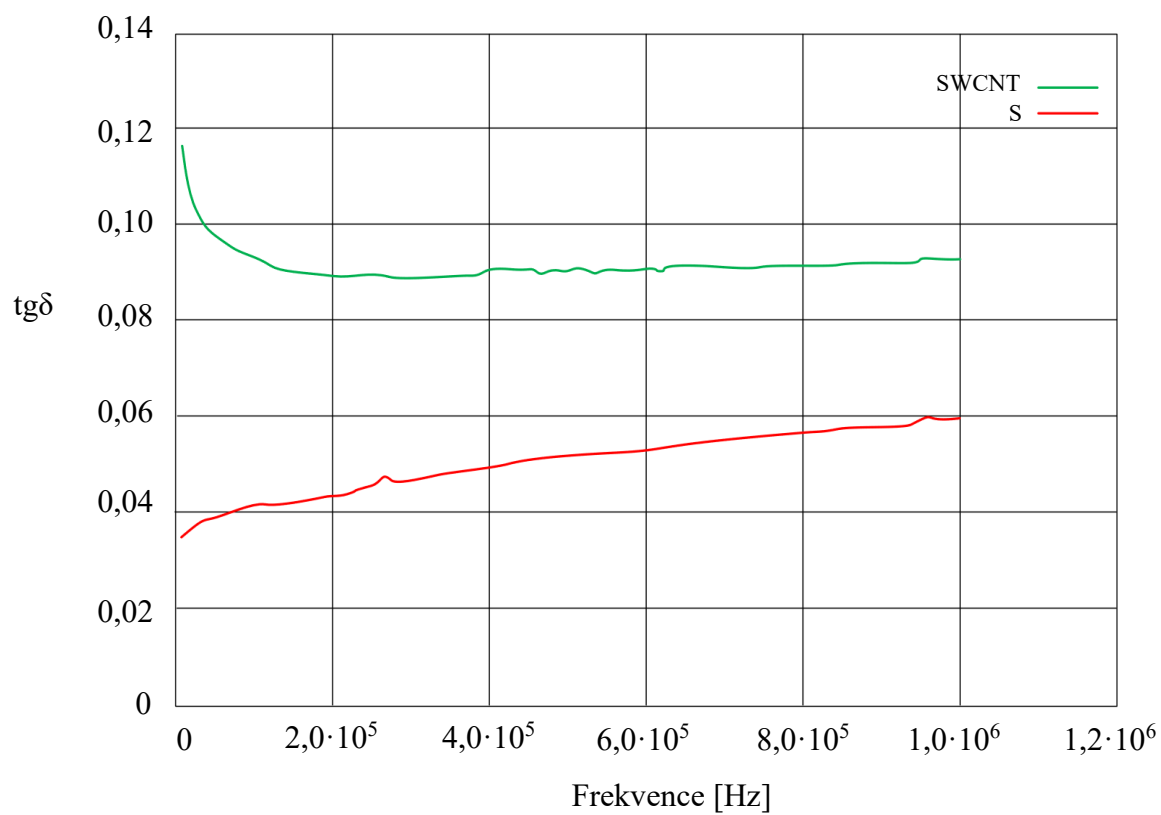
**Obr. 3.7-3** Závislost  $\rho$  na frekvenci (vzorek 1)



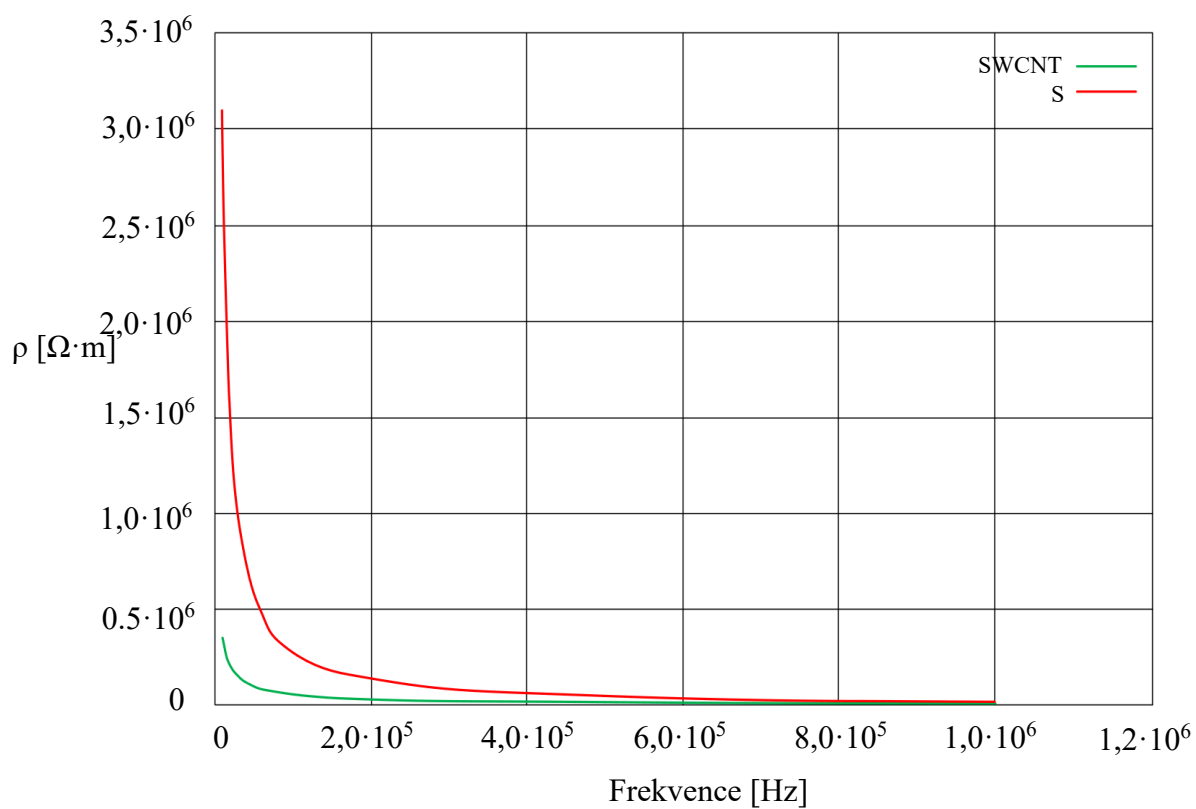
**Obr. 3.7-4** Závislost  $\epsilon'$  na frekvenci (vzorek 1)



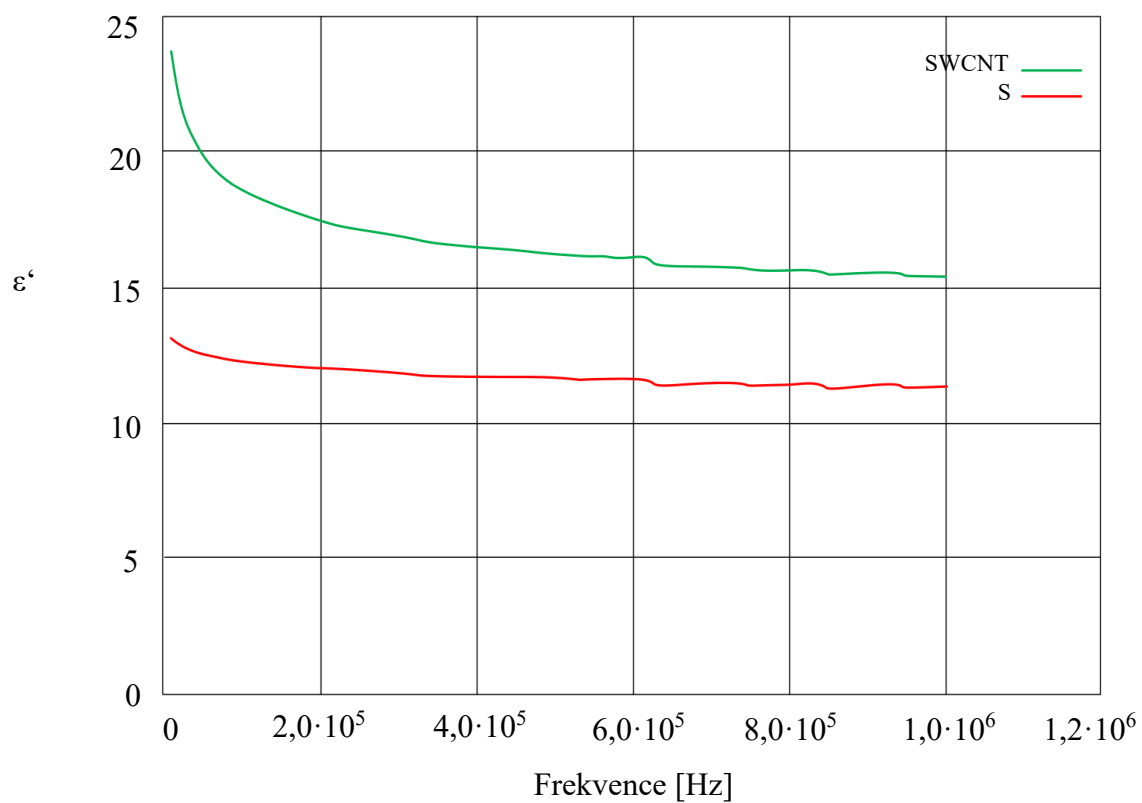
**Obr. 3.7-5** Závislost  $\epsilon''$  na frekvenci (vzorek 1)



**Obr. 3.7-6** Závislost  $\text{tg}\delta$  na frekvenci (vzorek 1)

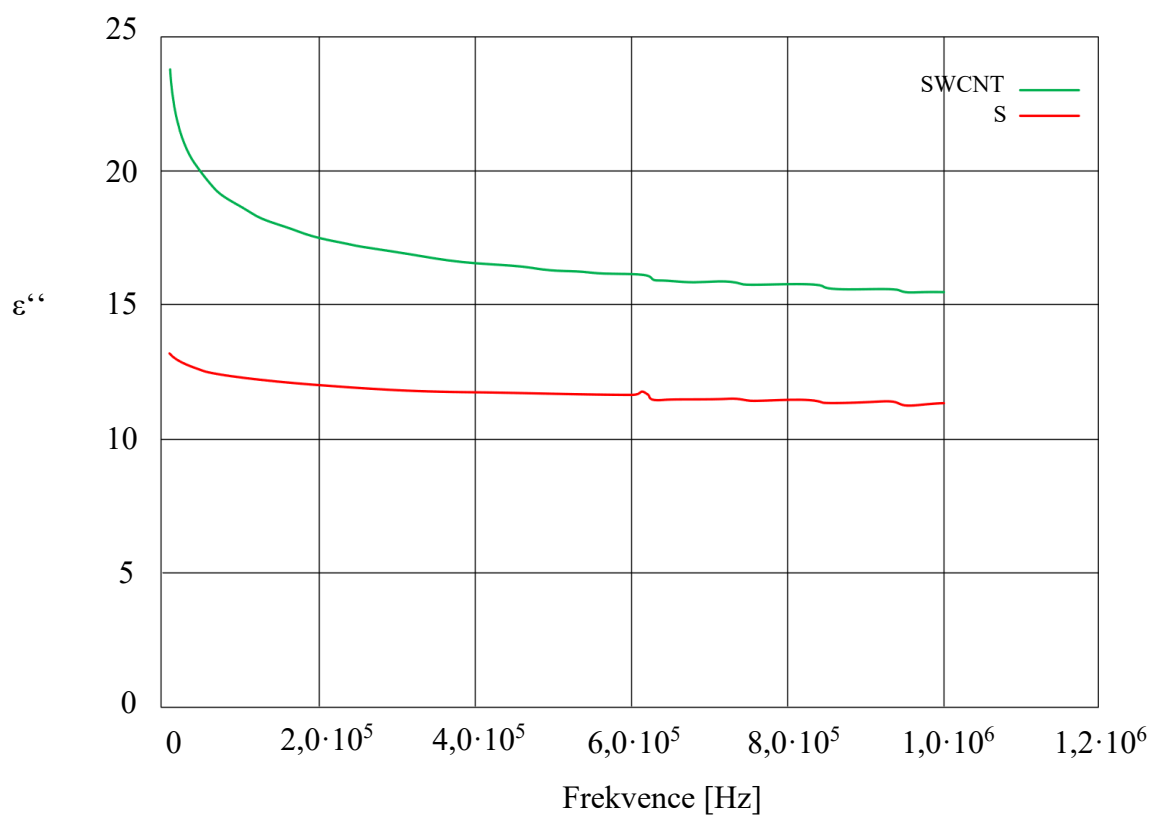


**Obr. 3.7-7** Závislost  $\rho$  na frekvenci (vzorek 2)

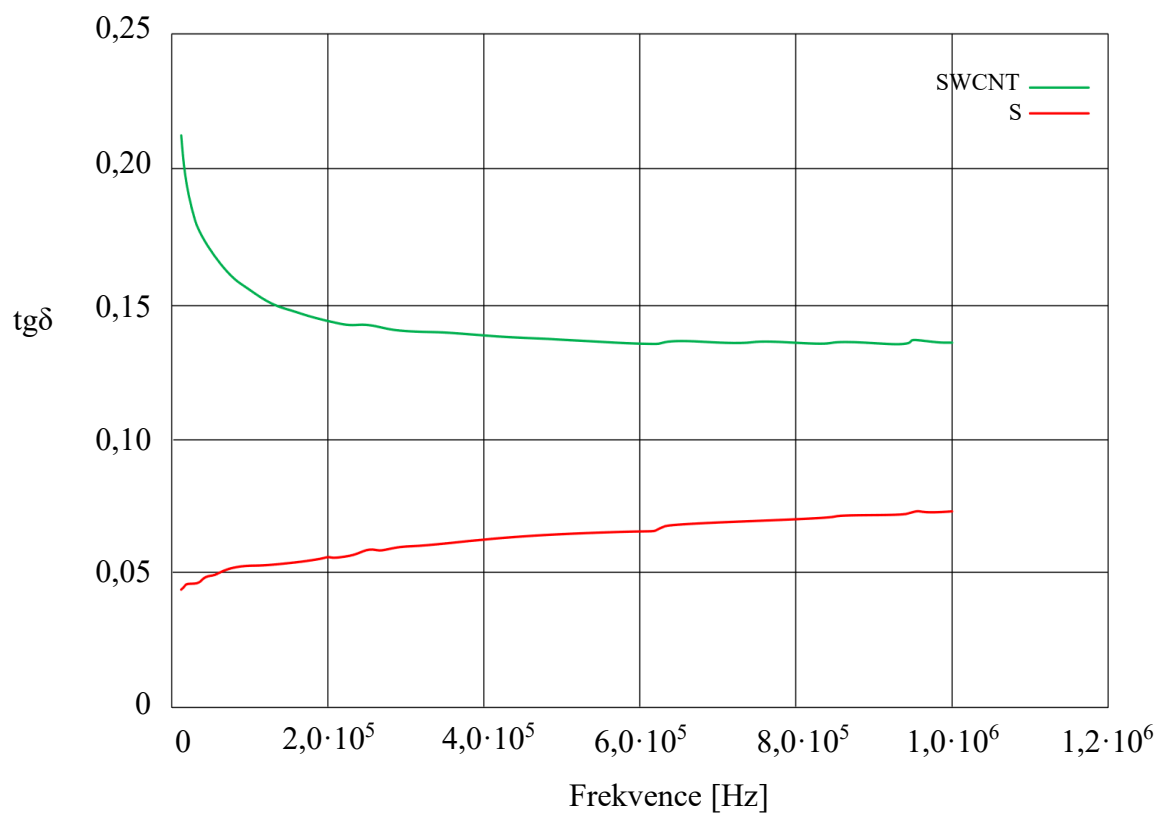


**Obr. 3.7-8** Závislost  $\epsilon'$  na frekvenci (vzorek 2)



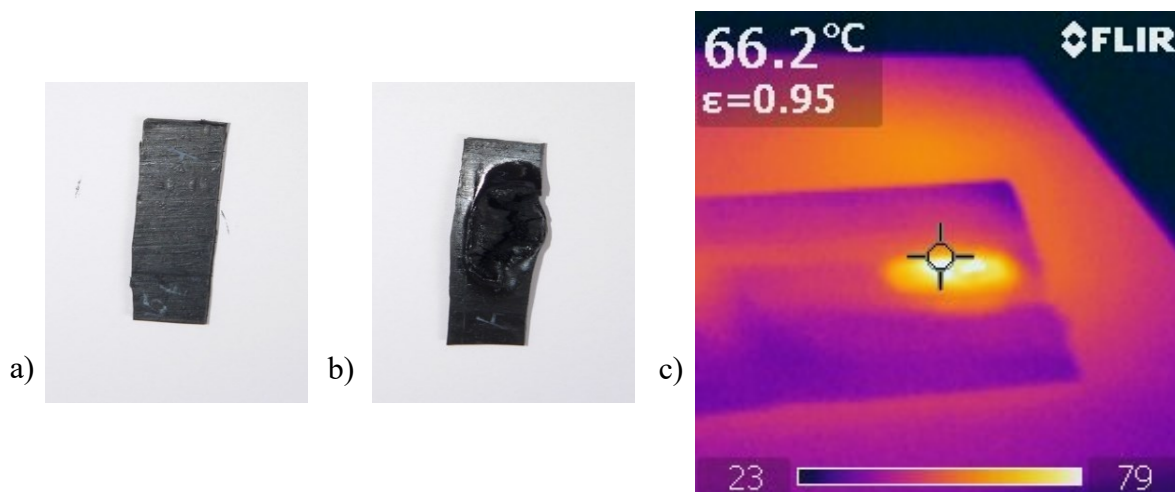


**Obr. 3.7-9** Závislost  $\epsilon''$  na frekvenci (vzorek 2)



**Obr. 3.7-10** Závislost  $\text{tg}\delta$  na frekvenci (vzorek 2)

Obr. 3.7-11 znázorňuje vzorky S a SWCNT po exponování v mikrovlnné troubě. Tento pokus prověřuje vzrůst imaginární složky permitivity (ztrátové složky). Po několika sekundách ozařování směs s SWCNT začala hořet a roztekla se, jelikož se v materiálu vyvinuje velké množství tepla. Nanotrubičky jsou v materiálu propojeny a vytváří vodivé cesty, kterými vede proud a tím dochází k výraznému ohřátí materiálu. Směs S zůstala makroskopicky neporušená. Tento experiment potvrzuje naměřené hodnoty ve výše uvedených grafech. V Tab. 3.7-1 a Tab. 3.7-2 jsou uvedeny naměřené elektrické parametry pro vzorky 1 a 2.



**Obr. 3.7-11** Snímky směsi: a) standardu, b) SWCNT, c) termogram chladnoucí směsi po vytáhnutí z mikrovlnné trouby

**Tab. 3.7-1** Elektrické parametry střídavé elektrické vodivosti (vzorek 1)

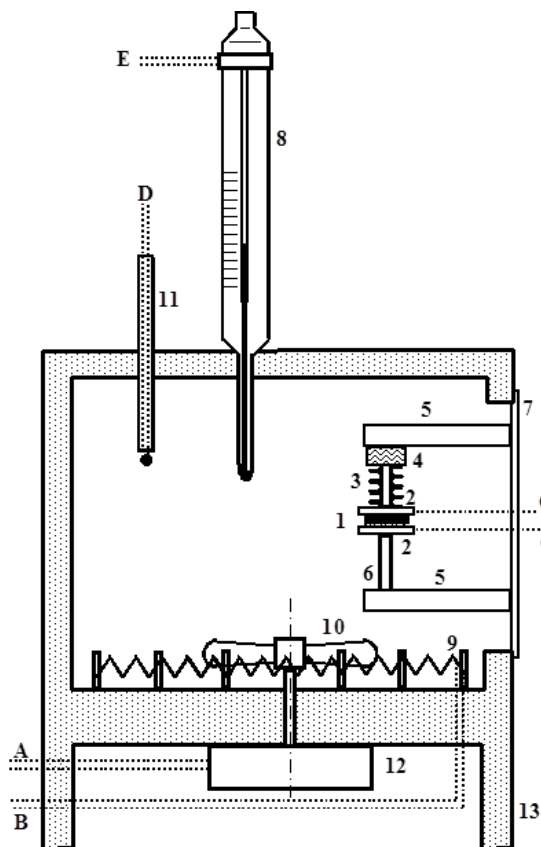
	Standard	SWCNT
$\rho$	$3,7 \cdot 10^6$	$77 \cdot 10^5$
$\epsilon'$	20	13,4
$\epsilon''$	0,47	2,3
$tg \delta$	0,036	0,12

**Tab. 3.7-2** Elektrické parametry střídavé elektrické vodivosti (vzorek 2)

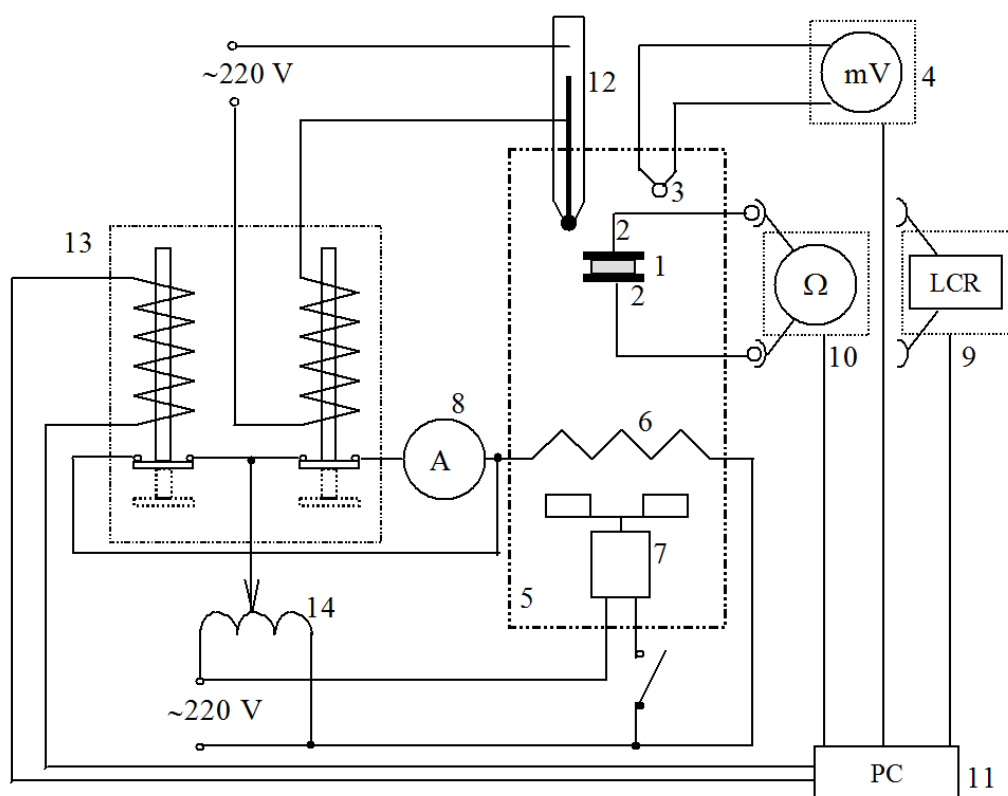
	Standard	SWCNT
$\rho$	$3,1 \cdot 10^6$	$3,5 \cdot 10^5$
$\epsilon'$	1,32	5,06
$\epsilon''$	0,58	50,6
$tg \delta$	0,044	0,213

### 3.7.2 Jednosměrná elektrická vodivost

Měření jednosměrné elektrické vodivosti proběhlo na MTF STU v Trnavě. K měření byla použita buňka na Obr. 3.7-12 a Obr. 3.7-13. Vzorek o rozměrech 10x10 mm byl vložen mezi platinové elektrody. Měřicí elektrody se vzorkem jsou uchyceny pomocí nosných křemenných kapilár držených dvěma kokovými rameny, kde horní kapilára je pohyblivá a spodní kapilára je pevně uchycena. Přítlak horní kapiláry zprostředkovává pružina mezi keramickou destičkou a elektrodou. V dolní části měřicí buňky je na keramických sloupcích umístěn výhřevný odporový drát, v zadní části je pak umístěn ventilátor zajišťující homogenní ohřev vzorku. Regulace teploty je ovládána pomocí počítače nebo spínacího teploměru *Vertex*, teplota je snímána termočlánkem typu *K* (Ni-NiCr). Pro měření je možné připojit LCR metr *GoodWill LCR 819*, *HIOKI 3522-50* a také multimetr *APPA 305*, výkon ohřevu odporového drátu (max. 500 W) je možné regulovat díky autotransformátoru.

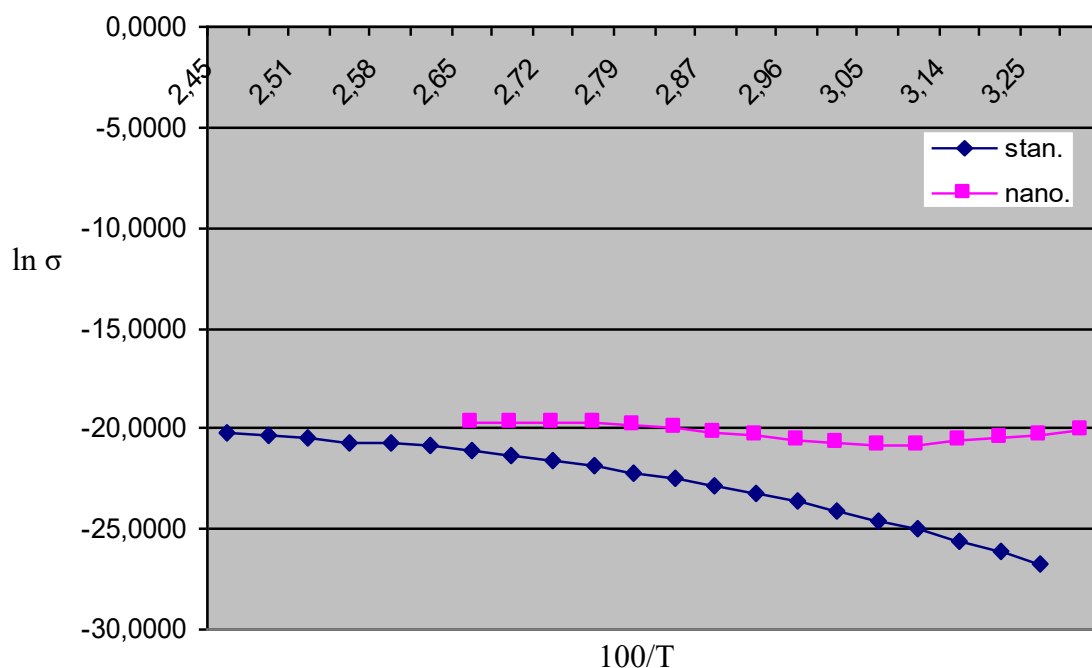


**Obr. 3.7-12** Schéma měřicí buňky: 1-vzorek, 2-elektroda, 3-pružina, 4-keramická destička, 5-kovové rameno, 6-křemenná kapilára, 7-dvířka, 8-teploměr *Vertex*, 9-odporový drát, 10-ventilátor, 11-termočlánek typu *K*, 12-pohon ventilátoru, 13-kovové těleso měřicí buňky, A-elektrický přívod k ventilátoru, B-elektrický přívod topného tělesa z odporového drátu, C-měřicí elektrický přívod, D-elektrický přívod termočlánku typu *K*, E-elektrický přívod teploměru *Vertex*

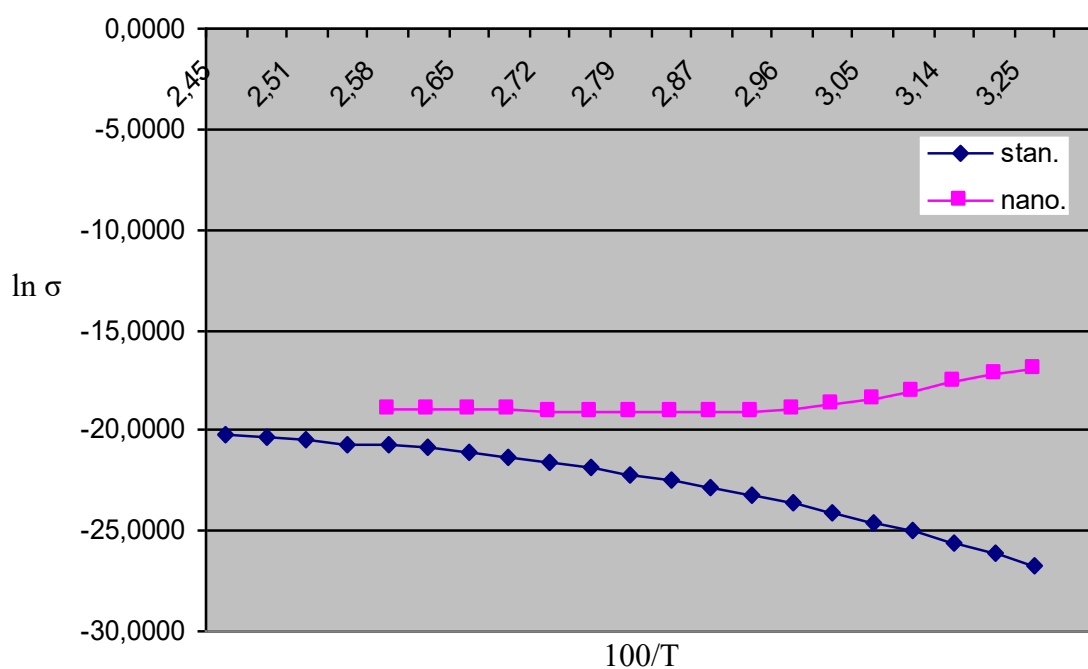


**Obr. 3.7-13** Elektrické schéma pro měření parametrů jednosměrné vodivosti: 1-vzorek, 2-elektroda, 3-termočlánek typu *K*, 4-milivoltmetr, 5-měřicí buňka, 6-odporový ohřev, 7-ventilátor, 8-ampermetr, 9-LCR metr, 10-ohmmetr, 11-počítač, 12-teploměr *Vertex*, 13-ovládání ohřevu, 14-autotransformátor

Na Obr. 3.7-14 a Obr. 3.7-15 jsou naměřené závislosti jednosměrné elektrické vodivosti na teplotě. Opět byly připraveny dva vzorky vyseknuté z jednoho původního mateřského vzorku. Technologie přípravy a složení směsi je totožné, akorát místo SWCNT byly použity MWCNT. Průběhy jsou podobné, ale je opět znatelná nehomogenita mateřského vzorku. U vzorku plněných MWCNT je patrná větší vodivost a kovový charakter (elektrický odpor roste s teplotou), při vyšších teplotách polovodičový, jako je tomu u standartu S.



**Obr. 3.7-14** Závislost  $\ln \sigma$  na teplotě (vzorek 3)



**Obr. 3.7-15** Závislost  $\ln \sigma$  na teplotě (vzorek 4)

## 4 Závěr

Byly připraveny dva vzorky gumárenské směsi, a to standard S a vzorek s obsahem uhlíkových nanotrubic SWCNT a MWCNT. Následně byla směs smíchána a vulkanizována pomocí plastografu Brabender. Během míchání docházelo k infiltraci, disperzi a distribuci uhlíkových nanotrubiček v matici gumy.

V rámci experimentu byly určeny termofyzikální parametry připravené směsi. Větší součinitel teplotní i tepelné vodivosti vykazoval vzorek s obsahem SWCNT a měrná tepelná kapacita v porovnání se standardem S klesla.

Pomocí střídavé elektrické vodivosti byly stanoveny hodnoty měrného elektrického odporu  $\rho$ , reálná  $\varepsilon'$  a imaginární část  $\varepsilon''$  relativní permitivity a tangens ztrátového úhlu  $\tan\delta$ . Snížení hodnot  $\rho$  a zvýšení hodnot  $\varepsilon'$ ,  $\varepsilon''$ ,  $\tan\delta$  stejně tak jako zvětšení  $\alpha$  a  $\lambda$  u vzorku s SWCNT potvrzuje lepší elektrickou a tepelnou vodivost zmíněné gumárenské směsi. Makroskopickým potvrzením bylo také roztečení gumárenské směsi po expozici v mikrovlnné troubě.

Dále byly naměřeny závislosti jednosměrné elektrické vodivosti na teplotě pro vzorky gumárenské směsi plněné MWCNT. Průběh těchto závislostí vykazoval pokles vodivosti v závislosti na teplotě, což značí kovový charakter dané směsi. Naopak standard S vykazoval růst vodivosti v závislosti na růstu teploty, tedy opačnou teplotní závislost, což svědčí o polovodičovém charakteru.

Pro měření parametrů střídavé i jednosměrné vodivosti byly vyříznuty dva vzorky z různých okrajů mateřského vzorku z důvodu zhodnocení homogenity. Parametry byly naměřeny pro každý z těchto vzorků. Z průběhů grafů lze konstatovat, že ačkoliv jsou si průběhy velmi podobné, tak nejsou totožné. Do budoucna je tedy třeba zdokonalit proces míchání k zaručení lepší homogenity konečného produktu.

## 5 Seznam použité literatury

- [1] PAL, K., V. PANWAR a J. BAHADUR. Rubber blend nanocomposites. *Progress in Rubber Nanocomposites*. Elsevier, 2017, 2017, 319-348. DOI 10.1016/B978-0-08-100409-8.00010-3. ISBN 9780081004098.
- [2] Nano. *Nanotechnologie, nanočástice a nanomateriály* [online]. [cit. 2021-02-10]. Dostupné z: <http://www.nanocastice.cz/>
- [3] PLESKAČ, Matěj. Historie a současnost nanotechnologií. *Nano Protech* [online]. 22. 3. 2016 [cit. 2021-02-10]. Dostupné z: <https://www.nanoprotech.cz/historie-a-soucasnost-nanotechnologie/>
- [4] LAU, Hon Chung, Meng YU a Quoc P. NGUYEN. Nanotechnology for oilfield applications: Challenges and impact. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2017, **157**, 1160-1169. ISSN 09204105. DOI: 10.1016/j.petrol.2017.07.062
- [5] Nanočástice – Nanočástice I. *KSICHT - Korespondenční seminář inspirovaný chemickou tematikou* [online]. [cit. 2021-02-10]. Dostupné z: <http://ksicht.natur.cuni.cz/serialy/nanocastice/1>
- [6] Historie nanotechnologií. *Ústav fyziky a materiálového inženýrství: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně Fakulta technologická* [online]. [cit. 2021-02-10]. Dostupné z: <http://ufmi.ft.utb.cz/texty/nano/nano2.pdf>
- [7] ŠTENGR, Václav. Kouzelný oxid titaničitý: Jak se zbavit toxických látek. *Vesmír* [online]. Praha, 2008, (87) [cit. 2021-02-10]. ISSN 1214-4029. Dostupné z: <https://vesmir.cz/cz/casopis/archiv-casopisu/2008/cislo-6/kouzelný-oxid-titanicity.html>
- [8] Nanomaterials. *The Essential Chemical Industry* [online]. 18. 3. 2013 [cit. 2021-02-10]. Dostupné z: <http://www.essentialchemicalindustry.org/materials-and-applications/nanomaterials.html>
- [9] NOHAVICA, Dušan. Rizika nanomateriálů a nanotechnologií pro lidské zdraví a životní prostředí. *Československý časopis pro fyziku* [online]. Praha: Fyzikální ústav Akademie věd ČR, 2011, (3-4) [cit. 2021-02-10]. ISSN 1804-8536. Dostupné z: <https://www.ufe.cz/sites/default/files/Media/nohavica-rizika-nanomaterialu-2011.pdf>
- [10] Allotropes of Carbon. *Lumen Learning: Simple Book Production* [online]. [cit. 2021-02-12]. Dostupné z: <https://courses.lumenlearning.com/introchem/chapter/allotropes-of-carbon/#:~:text=Allotropes of Carbon 1 Diamond,Diamond,have a crystalline structure. Even though... More>

- [11] Uhlík. *Oddělení povrchového inženýrství fakulty strojní Západočeské univerzity v Plzni* [online]. [cit. 2021-02-12].  
Dostupné z: [https://www.opi.zcu.cz/download/uhlik09\\_10.pdf](https://www.opi.zcu.cz/download/uhlik09_10.pdf)
- [12] Alotropické modifikace uhlíku. *Web o chemii, elektronice a programování* [online]. [cit. 2021-02-12]. Dostupné z: <http://z-moravec.net/chemie/periodicka-soustava-prvku/uhlik/alotropicke-modifikace-uhliku/>
- [13] V čem je grafen tak unikátní? *Movement* [online]. 14.8.2020 [cit. 2021-02-12].  
Dostupné z: <https://www.movement.cz/blog/5-duvodu-proc-je-grafen-tak-unikatni/>
- [14] ROBERTS, M. W., C. B. CLEMONS, J. P. WILBER, G. W. YOUNG, A. BULDUM a D. D. QUINN. Continuum Plate Theory and Atomistic Modeling to Find the Flexural Rigidity of a Graphene Sheet Interacting with a Substrate. *Journal of Nanotechnology*. 2010, **2010**, 1-8. DOI 10.1155/2010/868492. ISSN 1687-9503.
- [15] DE LA FUENTE, Jesus. Graphene – What Is It? *Graphenea: High quality Graphene producer* [online]. [cit. 2021-02-13]. Dostupné z: <https://www.graphenea.com/pages/graphene>
- [16] Introduction to Chemical Vapor Deposition (CVD). *ASM International the Materials Information Society* [online]. 2001 [cit. 2021-02-13]. Dostupné z: <https://www.asminternational.org/documents/10192/1849770/ACFAA6E.pdf>
- [17] Metody depozice povlaků – CVD. *České vysoké učení technické: Ústav fyziky* [online]. [cit. 2021-02-13]. Dostupné z: [http://fyzika.fs.cvut.cz/subjects/fzmt/lectures/FZMT\\_7.pdf](http://fyzika.fs.cvut.cz/subjects/fzmt/lectures/FZMT_7.pdf)
- [18] The Nobel Prize in Physics 2010. *The Nobel Prize: The official website of the Nobel Prize* [online]. [cit. 2021-02-13]. Dostupné z: <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2010/summary/>
- [19] Fullereny: Nanomateriály na bázi uhlíku. *SCi-LiNE: Věda, výzkum, inovace, propagace* [online]. [cit. 2021-02-13]. Dostupné z: [https://www.sci-line.cz/extra/images/nanosvet/unikatni\\_vlastnosti/Fullereny.pdf](https://www.sci-line.cz/extra/images/nanosvet/unikatni_vlastnosti/Fullereny.pdf)
- [20] Types of Fullerenes and their specific uses (C60, C70, Fullerenols). *Nanografi: Nano Technology* [online]. [cit. 2021-02-13]. Dostupné z: <https://nanografi.com/blog/types-of-fullerenes-and-their-specific-uses-c60-c70-fullerenols/>
- [21] Press release. *The Nobel Prize: The official website of the Nobel Prize* [online]. [cit. 2021-02-13]. Dostupné z: <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1996/press-release/>



- [22] EATEMADI, Ali, Hadis DARAEE, Hamzeh KARIMKHANLOO, et al. Carbon nanotubes: properties, synthesis, purification, and medical applications. *Nanoscale Research Letters*. 2014, 9(1). DOI 10.1186/1556-276X-9-393. ISSN 1556-276X.
- [23] HARIK, Vasyl. Nanotechnology of Carbon Nanotubes. *Mechanics of Carbon Nanotubes*. Elsevier, 2018, 1-24. DOI 10.1016/B978-0-12-811071-3.00001-9. ISBN 9780128110713.
- [24] TAN, Julia M., Palanisamy ARULSELVAN, Sharida FAKURAZI, Hairuszah ITHNIN a Mohd Zobir HUSSEIN. A Review on Characterizations and Biocompatibility of Functionalized Carbon Nanotubes in Drug Delivery Design. *Journal of Nanomaterials*. 2014, 1-20. DOI 10.1155/2014/917024. ISSN 1687-4110.
- [25] GORKINA, Aleksanda Leonidovna. *Transparent and conductive hybrid graphene/carbon nanotube films*. Moskva, 2015. Diplomová práce. Skolkovo Institute of Science and Technology. Vedoucí práce Albert G. Nasibulin.
- [26] CHOUDHARY, Veena a Anju GUPT. Polymer/Carbon Nanotube Nanocomposites. *Carbon Nanotubes – Polymer Nanocomposites*. InTech, 2011, 2011-08-17. DOI 10.5772/18423. ISBN 978-953-307-498-6.
- [27] MOSES, Joseph Christakiran, Ankit GANGRADE a Biman B. MANDAL. Carbon Nanotubes and Their Polymer Nanocomposites. *Nanomaterials and Polymer Nanocomposites*. Elsevier, 2019, 145-175. DOI 10.1016/B978-0-12-814615-6.00005-9. ISBN 9780128146156.
- [28] BERGER, Michael. Carbon nanotubes – what they are, how they are made, what they are used for. *Nanotechnology and Emerging Technologies News from Nanowerk* [online]. [cit. 2021-02-18]. Dostupné z: [https://www.nanowerk.com/nanotechnology/introduction/introduction\\_to\\_nanotechnology\\_22.php](https://www.nanowerk.com/nanotechnology/introduction/introduction_to_nanotechnology_22.php)
- [29] MEISSNER, Bohumil a Václav ZILVAR. *Fyzika polymerů: Struktura a vlastnosti polymerních materiálů*. Praha: SNTL, 1987, 308 s. Dostupné z: <https://pol.vscht.cz/studium/studmat/fyzikapolymeru>
- [30] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006. ISBN 80-708-0617-6. Dostupné z: [http://147.33.74.135/knihy/uid\\_isbn-80-7080-617-6/pages-img/001.html](http://147.33.74.135/knihy/uid_isbn-80-7080-617-6/pages-img/001.html)
- [31] GAD, S.E. Polymers. *Encyclopedia of Toxicology* [online]. Elsevier, 2014, 2014, 1045-1050 [cit. 2021-03-02]. DOI 10.1016/B978-0-12-386454-3.00912-X. ISBN 9780123864550.

- [32] *Polymer Science Learning Center* [online]. [cit. 2021-03-03]. Dostupné z: <https://pslc.ws/>
- [33] Inorganic Polymers. *CROW: Polymer Science* [online]. [cit. 2021-03-03]. Dostupné z: <https://polymerdatabase.com/polymer%20classes/Inorganic%20Polymers.html>
- [34] SHRIVASTAVA, Anshuman. Polymerization. *Introduction to Plastics Engineering* [online]. Elsevier, 2018, 2018, 17-48 [cit. 2021-03-03]. DOI 10.1016/B978-0-323-39500-7.00002-2. ISBN 9780323395007.
- [35] DARVELL, B.W. Polymers. *Materials Science for Dentistry* [online]. Elsevier, 2018, 2018, 70-91 [cit. 2021-03-03]. DOI 10.1016/B978-0-08-101035-8.50003-1. ISBN 9780081010358.
- [36] Přehled nejdůležitějších dienů. *ELUC: Elektronická učebnice* [online]. [cit. 2021-03-04]. Dostupné z: <https://eluc.ikap.cz/verejne/lekce/2400>
- [37] Polymery: Příprava (syntéza) syntetických polymerů. *Publi.cz: Platforma pro multimediální eBooky neboli mKnihy* [online]. [cit. 2021-03-05]. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/02.html>
- [38] Which Plastics Are Recyclable? *3devo: Make 3D Print Materials – Desktop Filament Maker and Shredder* [online]. [cit. 2021-03-05]. Dostupné z: <https://3devo.com/blog/recycling-plastics/>
- [39] History and Future of Plastics. *Science History Institute* [online]. [cit. 2021-03-02]. Dostupné z: <https://www.sciencehistory.org/the-history-and-future-of-plastics>
- [40] SINGH, Narendra, Huabo DUAN a Yuanyuan TANG. Toxicity evaluation of E-waste plastics and potential repercussions for human health. *Environment International* [online]. 2020, **137** [cit. 2021-03-03]. DOI 10.1016/j.envint.2020.105559. ISSN 01604120.
- [41] ALI SHAH, Aamer, Fariha HASAN, Ziaullah SHAH, Nida KANWAL a Samia ZEB. *Biodegradation of natural and synthetic rubbers: A review* [online]. 2013, **83**, 145-157 [cit. 2021-03-07]. DOI 10.1016/j.ibiod.2013.05.004. ISSN 09648305.
- [42] Natural vs Synthetic Rubber. *GMT: The UK's Leading Vibration Isolation Specialists* [online]. [cit. 2021-03-07]. Dostupné z: <https://www.gmtrubber.com/natural-vs-synthetic-rubber/>
- [43] What are the different types of rubber? *Martin's Rubber: Experts in rubber engineering* [online]. [cit. 2021-03-07]. Dostupné z: <https://www.martins-rubber.co.uk/blog/what-are-the-different-types-of-rubber/>

- [44] CROW: *Polymer Properties Database* [online]. [cit. 2021-03-08]. Dostupné z: <http://polymerdatabase.com/>
- [45] LI, Kuncai, Jianhua YOU, Yu LIU, Kaizheng ZHU, Chengliao XUE, Xiwei GUO, Zhifen WANG a Yucang ZHANG. Functionalized starch as a novel eco-friendly vulcanization accelerator enhancing mechanical properties of natural rubber. *Carbohydrate Polymers* [online]. 2020, **231** [cit. 2021-03-08]. DOI 10.1016/j.carbpol.2019.115705. ISSN 01448617.
- [46] RAMOS-BALLESTEROS, Alejandro, Victor H. PINO-RAMOS, Felipe LÓPEZ-SAUCEDO, Guadalupe G. FLORES-ROJAS a Emilio BUCIO.  $\Gamma$ -Rays and Ions Irradiation. *Surface Modification of Polymers* [online]. Weinheim, Germany, 2019, 2019-11-01, 185-209 [cit. 2021-03-08]. DOI 10.1002/9783527819249.ch7. ISBN 9783527819249.
- [47] LEBLANC, J. Rubber–filler interactions and rheological properties in filled compounds. *Progress in Polymer Science* [online]. **27**(4), 627-687 [cit. 2021-03-09]. DOI 10.1016/S0079-6700(01)00040-5. ISSN 00796700.
- [48] HAI LE, H., M. TIWARI, S. ILLISH a H.J. RADUSCH. Effect of Molecular Structure on Carbon Black Dispersion in Rubber Compounds: Characterization Using the Online Measured Electrical Conductivity. *Raw Materials and Applications* [online]. 2005 [cit. 2021-04-09]. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/298983203\\_Effect\\_of\\_molecular\\_structure\\_on\\_carbon\\_black\\_dispersion\\_in\\_rubber\\_compounds\\_-\\_Characterization\\_using\\_the\\_online\\_measured\\_electrical\\_conductivity](https://www.researchgate.net/publication/298983203_Effect_of_molecular_structure_on_carbon_black_dispersion_in_rubber_compounds_-_Characterization_using_the_online_measured_electrical_conductivity)
- [49] KRAUS, Ivo a Jaroslav FIALA. *Elementární fyzika pevných látek*. 2. přepracované vydání. Praha: České vysoké učení technické v Praze, 2016. ISBN 978-80-01-05942-5.
- [50] ULRYCH, Jiří. *Dielektrická spektroskopie v elektrotechnologické diagnostice*. Plzeň, 2012. Diplomová práce. Západočeská univerzita v Plzni Fakulta elektrotechnická. Vedoucí práce Ing. Josef Pihera, Ph.D.
- [51] HALLIDAY, David, Robert RESNICK a Jearl WALKER. *Fyzika 2*. Druhé přepracované vydání. Vysoké učení technické v Brně: VUTUM, 2013. ISBN 978-80-214-4123-1.
- [52] MENTLÍK, Václav. *Dielektrické prvky a systémy*. Praha: BEN – technická literatura, 2006. ISBN 80-730-0189-6.
- [53] Dielectric Loss and Relaxation-I. *Dielectrics in Electric Fields, Second Edition*. CRC Press, 2016, 2016-05-12, 83-136. DOI 10.1201/b20223-4. ISBN 978-1-4822-3113-7.

- [54] *Maxwell's Equations* [online]. [cit. 2021-04-03].  
Dostupné z: <https://www.maxwells-equations.com/>
- [55] Kratochvíl B., Švorčík V., Vojtěch D.: *Úvod do studia materiálů*. 1. vydání, Praha: VŠCHT, 2005. [cit. 2018-08-04]. ISBN 80-7080-568-4.
- [56] DRÁPALA, Jaromír. *Materiály pro elektrotechniku* [online]. Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, 2013 [cit. 2021-04-05]. Dostupné z: [https://www.fmfi.vsb.cz/export/sites/fmfi/modin/cs/studijni-opory/resitelsky-tym-3-materialove-izenyrstvi/materialy-pro-elektrotechniku/Drapala\\_Materialy-pro-elektrotechniku.pdf](https://www.fmfi.vsb.cz/export/sites/fmfi/modin/cs/studijni-opory/resitelsky-tym-3-materialove-izenyrstvi/materialy-pro-elektrotechniku/Drapala_Materialy-pro-elektrotechniku.pdf)
- [57] Závislost odporu vodičů a polovodičů na teplotě. *Fakulta aplikovaných věd Západočeské univerzity v Plzni: Katedra fyziky* [online]. [cit. 2021-04-04]. Dostupné z: [https://kfy.zcu.cz/export/sites/kfy/dokumenty/FP1/Odpor\\_vodicu\\_a\\_polovodicu.pdf](https://kfy.zcu.cz/export/sites/kfy/dokumenty/FP1/Odpor_vodicu_a_polovodicu.pdf)
- [58] HORNBOSTEL, Bjoern, Petra PÖTSCHKE a Siegmund ROTH. Electrical percolation and conductivity in Polycarbonate/Singled-walled carbon nanotube composites. *Journal of Nanostructured Polymers and Nanocomposites* [online]. 2007, 3(3), 103-107 [cit. 2021-04-05]. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/283146087\\_Electrical\\_percolation\\_and\\_conductivity\\_in\\_PolycarbonateSingled-walled\\_carbon\\_nanotube\\_composites](https://www.researchgate.net/publication/283146087_Electrical_percolation_and_conductivity_in_PolycarbonateSingled-walled_carbon_nanotube_composites)

## 6 Seznam použitých obrázků a tabulek

### 6.1 Obrázky

<b>Obr. 2.1-1</b> Měřítka nano- rozměrů (převzato a upraveno z [4]).....	4
<b>Obr. 2.1-2</b> Lykurgovy poháry [6] .....	4
<b>Obr. 2.2-1</b> Struktura amorfního uhlíku (převzato a upraveno z [10]) .....	6
<b>Obr. 2.2-2</b> Struktura: a) diamantu, b) lonsdaleitu (převzato a upraveno z [10]) .....	6
<b>Obr. 2.2-3</b> Struktura grafitu (převzato a upraveno z [10]).....	7
<b>Obr. 2.3-1</b> Struktura grafenu [14] .....	7
<b>Obr. 2.4-1</b> Druhy Fullerenů: a) C <sub>20</sub> , b) C <sub>60</sub> , c) C <sub>70</sub> , d) C <sub>540</sub> , e) dimér fullerenu, f) „nanocibule“ (C <sub>60</sub> – C <sub>240</sub> – C <sub>540</sub> ) (převzato a upraveno z [19]) .....	9
<b>Obr. 2.5-1</b> Uhlíkové CNT a) jednotěnné (SWCNT) b) víceštěnné (MWCNT) [24] .....	11
<b>Obr. 2.5-2</b> Nanotrubičky typu „armchair“, „zigzag“ a „chiral“ [25].....	12
<b>Obr. 2.5-3</b> Schéma popisující chiralitu uhlíkových nanotrubiček [26] .....	12
<b>Obr. 2.5-4</b> Příprava CNT pomocí obloukového výboje (převzato a upraveno z [27]).....	13
<b>Obr. 2.5-5</b> Příprava CNT pomocí laserové ablace (převzato a upraveno z [27]) .....	14
<b>Obr. 2.5-6</b> Růst CNT na částicích katalyzátorů během CVD [28] .....	15
<b>Obr. 2.6-1</b> Schématické znázornění polymerace: a) monomer (ethylen), b) polyethylen (PE) [32].....	17
<b>Obr. 2.6-2</b> Rozdělení polymerů z hlediska jejich chování za běžné a zvýšené teploty (převzato a upraveno z [30]).....	17
<b>Obr. 2.6-3</b> Chemické vzorce: a) polyethylen, b) polypropylen, c) polyester, d) polyvinylchlorid, e) polystyren, f) polyuretan [32].....	18
<b>Obr. 2.6-4</b> Schématické znázornění: a) homopolymeru; a) kopolymeru: b) alternujícího, c) statistického, d) blokového, e) roubovaného [34] .....	19
<b>Obr. 2.6-5</b> Schématické znázornění a) lineárního, b) rozvětveného, c) sesíťovaného polymeru [34].....	20
<b>Obr. 2.6-6</b> Schématické znázornění stereoizomerie (takticity) a) izotaktického, b) syndiotaktického, c) ataktického polymeru [35] .....	21
<b>Obr. 2.6-7</b> Chemické vzorce (Z)-polyisoprenu a (E)-polyisoprenu [36] .....	21
<b>Obr. 2.8-1</b> Styren-butadienový kaučuk [44] .....	27
<b>Obr. 2.8-2</b> Isobutyleen-isoprenový kaučuk [44].....	27
<b>Obr. 2.8-3</b> Akrylonitril-butadienový kaučuk [44] .....	27

<b>Obr. 2.8-4</b> Chloroprenový kaučuk [44] .....	28
<b>Obr. 2.8-5</b> Polyuretan [44].....	28
<b>Obr. 2.8-6</b> Silikonový kaučuk [44] .....	28
<b>Obr. 2.8-7</b> Znázornění sesíťeného polyisoprenu vyrobeného vulkanizací sírou [46] .....	29
<b>Obr. 3.2-1</b> Plastograf Brabender .....	32
<b>Obr. 3.3-1</b> Schéma procesu míchání (infiltrace, disperze a distribuce) uhlíkatých materiálů v gumě [48].....	33
<b>Obr. 3.3-2</b> Disperze sazí a elektrická vodivost v závislosti na času míchání [48] .....	34
<b>Obr. 3.3-3</b> Vliv lineární a větvené struktury kaučuku: a) na průběh elektrické vodivosti, b) na disperzi sazí [48].....	35
<b>Obr. 3.4-1</b> Průběh složek komplexní relativní permitivity a $\tan \delta$ v závislosti na frekvenci [53] .....	37
<b>Obr. 3.5-1</b> Porovnání hodnot rezistivity vodičů, polovodičů a izolantů.....	38
<b>Obr. 3.5-2</b> Pásová struktura pevných látek [51] .....	39
<b>Obr. 3.5-3</b> Závislost rezistivity na teplotě [56].....	39
<b>Obr. 3.5-4</b> Závislost vodivosti materiálu na obsahu a typu plniva [58] .....	41
<b>Obr. 3.7-1</b> RCL metr <i>Fluke PM 6306</i> .....	42
<b>Obr. 3.7-2</b> Aparatura k měření parametrů střídavé elektrické vodivosti .....	42
<b>Obr. 3.7-3</b> Závislost $\rho$ na frekvenci (vzorek 1).....	43
<b>Obr. 3.7-4</b> Závislost $\varepsilon'$ na frekvenci (vzorek 1).....	43
<b>Obr. 3.7-5</b> Závislost $\varepsilon''$ na frekvenci (vzorek 1) .....	44
<b>Obr. 3.7-6</b> Závislost $\tan \delta$ na frekvenci (vzorek 1).....	44
<b>Obr. 3.7-7</b> Závislost $\rho$ na frekvenci (vzorek 2).....	45
<b>Obr. 3.7-8</b> Závislost $\varepsilon'$ na frekvenci (vzorek 2).....	45
<b>Obr. 3.7-9</b> Závislost $\varepsilon''$ na frekvenci (vzorek 2) .....	46
<b>Obr. 3.7-10</b> Závislost $\tan \delta$ na frekvenci (vzorek 2).....	46
<b>Obr. 3.7-11</b> Snímky směsi: a) standardu, b) SWCNT, c) termogram chladnoucí směsi po vytáhnutí z mikrovlnné trouby.....	47
<b>Obr. 3.7-12</b> Schéma měřicí buňky: 1-vzorek, 2-elektroda, 3-pružina, 4-keramická destička, 5-kovové rameno, 6-křemenná kapilára, 7-dvířka, 8-teploměr <i>Vertex</i> , 9-odporový drát, 10-ventilátor, 11-termočlánek typu <i>K</i> , 12-pohon ventilátoru, 13-kovové těleso měřicí buňky, A-elektrický přívod k ventilátoru, B-elektrický přívod topného tělesa	

z odporového drátu, C-měřicí elektrický přívod, D-elektrický přívod termočlánu typu K, E-elektrický přívod teploměru <i>Vertex</i> .....	48
<b>Obr. 3.7-13</b> Elektrické schéma pro měření parametrů jednosměrné vodivosti: 1-vzorek, 2-elektroda, 3-termočlánek typu K, 4-milivoltmetr, 5-měřicí buňka, 6-odporový ohřev, 7-ventilátor, 8-ampermetr, 9-LCR metr, 10-ohmmetr, 11-počítač, 12-teploměr <i>Vertex</i> , 13-ovládání ohřevu, 14-autotransformátor .....	49
<b>Obr. 3.7-14</b> Závislost $\ln\sigma$ na teplotě (vzorek 3).....	50
<b>Obr. 3.7-15</b> Závislost $\ln\sigma$ na teplotě (vzorek 4).....	50

## 6.2 Tabulky

<b>Tab. 2.8-1</b> Porovnání vybraných vlastností přírodního a syntetického kaučuku [42] .....	26
<b>Tab. 3.1-1</b> Složení směsi standardu S .....	31
<b>Tab. 3.1-2</b> Složení směsi s obsahem CNT .....	31
<b>Tab. 3.6-1</b> Výsledky měření tepelných parametrů gumárenských směsí S a s SWCNT.....	41
<b>Tab. 3.7-1</b> Elektrické parametry střídavé elektrické vodivosti (vzorek 1) .....	47
<b>Tab. 3.7-2</b> Elektrické parametry střídavé elektrické vodivosti (vzorek 2) .....	47

## 7 Seznam použitých symbolů a zkratek

### 7.1 Symbols

$n, m$	indexy charakterizující strukturu CNT
$\vec{C}_h$	chirální vektor
$\vec{a}_1, \vec{a}_2$	vektory základních buněk grafitu
$d$	průměr CNT
$a$	mřížková konstanta
$T_g$	teplota zesklňování
$T_m$	teplota tání
$T_f$	teplota toku
$dsp$	počet dílů na sto dílů polymeru
$dsk$	počet dílů na sto dílů kaučuku
$phr$	parts per hundred of rubber
$t_{02}$	skutečná optimální doba vulkanizace
$t_{90}$	optimální doba vulkanizace
$\mathbf{R}^{(+)}$	polohový vektor těžiště kladného náboje
$\mathbf{R}^{(-)}$	polohový vektor těžiště záporného náboje
$\mathbf{P}$	vektor polarizace
$\rho^{(+)}$	hustota kladného náboje
$\mathbf{u}$	rozdíl polohových vektorů těžišť kladného a záporného náboje
$\mathbf{E}$	intenzita elektrického pole
$\epsilon_0$	permitivita vakua
$\kappa$	susceptibilita
$\mathbf{D}$	vektor elektrické indukce
$\epsilon_r$	relativní permitivita
$\omega$	úhlová frekvence
$E_0$	amplituda
$i$	imaginární složka
$t$	čas



$\varepsilon^*$	komplexní relativní permitivita
$\varepsilon'$	reálná složka komplexní relativní permitivity
$\varepsilon''$	imaginární složka komplexní relativní permitivity
$\delta$	ztrátový úhel
$\sigma$	konduktivita, vlastní specifická elektrická vodivost polovodičů
<b><math>H</math></b>	vektor intenzity magnetického pole
<b><math>D</math></b>	vektor elektrické indukce
<b><math>J</math></b>	vektor hustoty elektrického proudu
$Q$	měrné dielektrické ztráty
$E_F$	energie Fermiho hladiny
$\Delta E$	energie zakázaného pásu
$T$	teplota
$\alpha$	součinitel teplotní vodivosti
$\lambda$	součinitel tepelné vodivosti
$c_p$	měrná tepelná kapacita
$\rho$	měrný odpor

## 7.2 Zkratky

CVD	„ <i>Chemical Vapor Deposition</i> “ – chemická metoda depozice vrstev
CCVD	„ <i>Catalytic Chemical Vapor Deposition</i> “ – katalytická chemická metoda depozice vrstev
PECVD	„ <i>Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition</i> “ – plazmou aktivovaná chemická metoda depozice vrstev
CNT	„ <i>Carbon Nanotube</i> “ – uhlíková nanotrubička
SWCNT	„ <i>Single-Walled Carbon Nanotube</i> “ – jednostěnná uhlíková nanotrubička
MWCNT	„ <i>Multi-Walled Carbon Nanotube</i> “ – vícestěnná uhlíková nanotrubička
CFRC	„ <i>Carbon Fibre Reinforced Carbon</i> “ – uhlíkové kompozity vyztužené uhlíkovými vlákny
CNT-FET	„ <i>Carbon Nanotube – Field Effect Transistor</i> “ – tranzistory z uhlíkových nanotrubic řízené elektrickým polem
AFM	„ <i>Atomic Force Microscopy</i> “ – mikroskopie atomárních sil

PVC	polyvinylchlorid
PE	polyethylen
PS	polystyren
PP	polypropylen
PU	polyuretan
LDPE	„ <i>Low Density Polyethylene</i> “ – nízkohustotní polyethylen
PET	polyethylentereftalát
PTFE	polytetrafluorethylen, tzv. teflon
NR	„ <i>Natural rubber</i> “ – přírodní kaučuk
SBR	styren-butadienový kaučuk
IIR	isobutylen-isoprenový kaučuk
NBR	akrylonitril-butadienový kaučuk
CR	chloroprenový kaučuk
Q	silikonový kaučuk
S	vzorek Standard
BIT	„ <i>Black Incorporation Time</i> “ – čas včlenění uhlíkatého materiálu
S-SBR	<i>Solution Styren Butadien Rubber</i>
E-SBR	<i>Emulsion Styren Butadien Rubber</i>
PC	polykarbonát
LA	laserová ablace
ArcD	obloukový výboj